

LIBRARY OF
UNIV. OF MICH.
MEDICAL ROOM
GENERAL LIBRARY

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 76 HEFT 5
DER GANZEN REIHE 381. BANDES 5. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT DREI TAFELN



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1925 erscheinen die Bände 76, 77 und 78 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Ausgegeben im April 1925.

Inhalt.

	Seite
1. C. H. Johansson. Die thermische Ausdehnung einiger binären Mischkristallreihen	445
2. H. Lange. Eine einfache Röntgenapparatur für Kristallpulveruntersuchung nach Seemann und Bohlin zur Erreichung hoher Auflösung bei kurzer Belichtungszeit. (Hierzu Tafel VI.)	455
3. H. Lange. Röntgenspektroskopische Untersuchung einiger Metallegierungen mittels der Methode von Seemann-Bohlin. (Hierzu Tafel VII.)	476
4. Wilhelm Busse. Über wasserfallelektrische Trägerbildung bei reinem Wasser und Salzlösungen und über deren Oberflächenbeschaffenheit	493
5. E. Waelsch. Rechnung mit Polsystemen; Kristallgruppen und Kristalldynamik. (Hierzu Tafel VIII.)	534

Die Redaktion der Annalen wird von den unseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Leopoldstraße 91.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 76.

1. *Die thermische Ausdehnung einiger binären Mischkristallreihen;* von C. H. Johansson.

1. Einleitung.

Messungen von Ausdehnungskoeffizienten für ganze Legierungsreihen sind besonders in den letzten Jahren mehrmals ausgeführt worden. P. Braesco¹⁾ hat gemessen: CuSb; P. Chevenard²⁾: NiCr; K. Bornemann und P. Siebe³⁾: SnBi; K. Bornemann und F. Sauerwald⁴⁾: CuSn, CuAl, CuSb, CuZn, AlZn; K. Gilbert⁵⁾: SnPb, SnBi; G. Vincenti und D. Omodei⁶⁾: PbSn. Über ältere Messungen der Amalgamen und Legierungen mit tiefen Schmelzpunkten hat K. Gilbert⁵⁾ ein Literaturverzeichnis gegeben. Übrige frühere Messungen sind in Landolt-Börnsteins Tabellen (5. Aufl.) angegeben. Die untersuchten Legierungsreihen sind überwiegend von technischem Interesse, nur zwei von ihnen, Ni-Cr und Fe-Ni, sind Mischkristallreihen ohne größere Mischungslücken. Die Gesetze der Ausdehnung der Mischkristallegierungen sind deshalb noch wenig bekannt. Im folgenden wird durch die Untersuchung der Systeme: Ag-Au, Cu-Ni, Au-Pd, Ag-Pd, Cu-Pd und Cu-Au einen experimentellen Beitrag zu dieser Frage gegeben werden.

2. Meßanordnung und Material.

Die Ausdehnungskoeffizienten sind nach der Doppelspiegelmethode mit einem Apparate gemessen, deren Hauptzüge in

1) P. Braesco, C. R. 170. S. 103. 1920.

2) P. Chevenard, C. R. 174. S. 109. 1922.

3) K. Bornemann u. P. Siebe, Zeitschr. f. Metallk. 14. S. 329. 1922.

4) K. Bornemann u. F. Sauerwald, Zeitschr. f. Metallk. 14. S. 145. 254. 1922.

5) K. Gilbert, Zeitschr. f. Metallk. 14. S. 245. 1922.

6) G. Vincenti u. D. Omodei, Linc. Rend. 3. S. 235. 294. 221. 1887.

dieser Zeitschrift schon beschrieben sind.¹⁾ Über einige gemachten Änderungen möchte ich mit der Hilfe von der Fig. 1 kurz berichten.

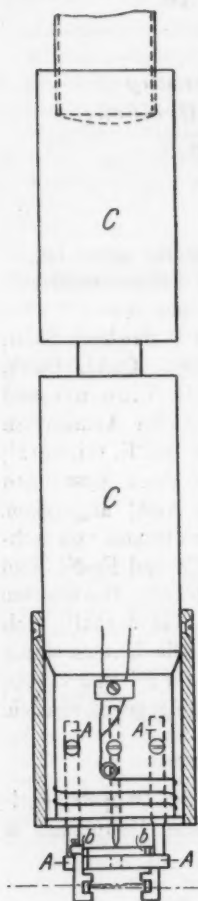


Fig. 1.

Statt relativ Quarz habe ich hier relativ Kupfer gemessen und also nur die ziemlich kleine Differenz in der Ausdehnung zwischen Kupfer und der untersuchten Legierung gemessen, was mit Rücksicht auf die Korrekturen und die prozentischen Fehler vorteilhaft war. Mit Rücksicht darauf, daß die zur Verfügung stehenden Meßdrähte nur eine Länge von etwa 30 mm hatten, wurde der Schneidenabstand ziemlich klein (etwa 15 mm) gemacht. Das Stück (*A-A*) mit den Schneiden (*b-b*) war ganz aus Kupfer und dadurch sehr stabil und bei der Ausdehnung ohne Verzerrungen. Um bei der Abkühlung oder Erwärmung der Anordnung einen langsamen und gleichförmigen Gang der Temperatur zu erzielen, war es an einem ziemlich großen, an der Mitte verjüngten Kupferzylinder (*C-C*) befestigt, der von oben gekühlt wurde. In der Tat ist es jetzt auch gelungen, eine konstante Ganggeschwindigkeit bis zur Temperatur der flüssigen Luft einfach dadurch zu erzielen, daß Luft mehr oder weniger schnell eingepumpt wurde. Um einen guten Wärmeausgleich zwischen dem Platinthermometer und dem Kupferstück zu erhalten, war der Draht dicht rings um den Kupferzylinder angelegt und mittels eines kräftigen Kupfermantels gegen Wärmestrahlung geschützt. Der Dilato-

1) G. Borelius u. C. H. Johansson, Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen mit Doppelspiegeldilatometer, *Ann. d. Phys.* 75. S. 23. 1924.

meterstreifen, der früher aus Messing gemacht wurde, war jetzt aus Kupferbronze, weil sich Messing bei höheren Temperaturen ungeeignet gezeigt hatte. Vor der Verwendung wurde der Streifen sorgfältig zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und 100° C getempert.

Der Apparat wurde mit einem Drahte aus reinem Kupfer kalibriert unter Zugrundelegung der früher für Kupfer erhaltenen Werte.¹⁾ Die Messungen sind teils zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und der Zimmertemperatur, teils zwischen der Zimmertemperatur und +60° C. ausgeführt und die Ausdehnungskoeffizienten sind als Mittelwerte für Vierziggradintervalle und die beiden Gangrichtungen berechnet.

Die gemessenen Drähte sind die von E. Sedström hergestellten, an die er seine Messungen von Peltierwärme u. a. gemacht hat. Betreffs Ausgangsmaterialien und Herstellung verweise ich auf seine Dissertation.²⁾ Die Gold-Kupferdrähte gehören doch einer später hergestellten Reihe³⁾ und die Gold-Silberdrähte sind speziell für die Ausdehnungsmessungen hergestellt worden.

Meßresultate.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tab. 1—4 angegeben und in den Figg. 2—7 sind die linearen Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Konzentrationen in Atomprozent eingezeichnet. Durch die Darstellung der Resultate in Atomprozentdiagramme wird ein Vergleich mit anderen Atomprozentdiagrammen bequem und ferner, wenn Verbindungen vorhanden sind, ihre Lage leicht zu finden sein. Vielleicht wäre es mehr rationell gewesen, Volumenprozent zu verwenden. Wenn man nämlich den mittleren Ausdehnungskoeffizient

$$\gamma = \frac{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

berechnet, ist, weil $v_1 + v_2 = 1$ und $\gamma = 3\alpha$

$$\alpha = \alpha_2 + (\alpha_2 - \alpha_1) v_1$$

1) G. Borelius u. C. H. Johansson, a. a. O.

2) E. Sedström, Einige phys. Eigenschaften metallischer Mischkristalle, Stockholm 1924.

3) E. Sedström, Zur Kenntnis der Gold-Kupferlegierungen, Ann. d. Phys. 75. S. 549. 1924.

und folgendermaßen α eine lineare Funktion der Volumenprozentkonzentration. Eine der Hauptbedingungen der Mischkristallbildung ist aber, daß die Atomvolumina nicht zu verschieden sind, deshalb werden die Kurven ziemlich unverändert, wenn Atom- statt Volumenprozent benutzt wird. Inzwischen sind in den Tabellen sowohl Volumen- als Atomprozent eingeführt.

Tabelle 1.

Ag-Au			+ 35° C		
			Cu-Ni		
			+ 35° C		
At.-% Au	Vol.-% Au	$\alpha \cdot 10^6$	At.-% Ni	Vol.-% Ni	$\alpha \cdot 10^6$
0	0	19,0	0	0	16,9
30	30	17,35	2,3	2,1	16,65
50	50	16,5	9,8	9,2	16,0
70	70	15,6	18,4	17,4	15,75
100	100	14,4	30,1	28,7	15,2
			38,1	36,6	14,85
			50,1	48,5	14,4
			58,5	56,9	14,15
			69,6	68,2	13,95
			78,6	77,6	13,5
			88,8	88,1	13,35
			94,8	94,3	13,05

Die Kurven sind nach unten gekrümmt und ergeben ohne Ausnahme Ausdehnungskoeffizienten, die kleiner sind, als wenn die Ausdehnung linear von der Konzentration wäre. Es ist zu vermuten, daß dieses für alle vollständige Mischkristallreihen gilt. Die Abweichung der Ausdehnungskoeffizienten von der geraden Linie mögen darauf zurückzuführen sein, daß das Atom des einen Komponenten, das im Gitter ein Atom des anderen Komponenten ersetzt, eine Deformation in diesem Gitter veranlaßt, so daß der mittlere Abstand zwischen den Atomen nicht proportional zur Konzentration wird. Dabei möge eine Verkleinerung der Atombestände, gemäß den Verhältnissen, bei Kompression einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten bewirken.

Die sich ergebenden Störungen hängen anscheinend sowohl von der Ungleichheit des atomären Kraftfeldes der Komponenten als von der Verschiedenheit der Atomvolumina ab. Bei demselben Atomvolumen der Komponenten gibt das spezifische Volumen ein Maß des Atomabstandes, während

andernfalls der mittlere Atomabstand kleiner werden möge, als was das spezifische Volumen angibt.

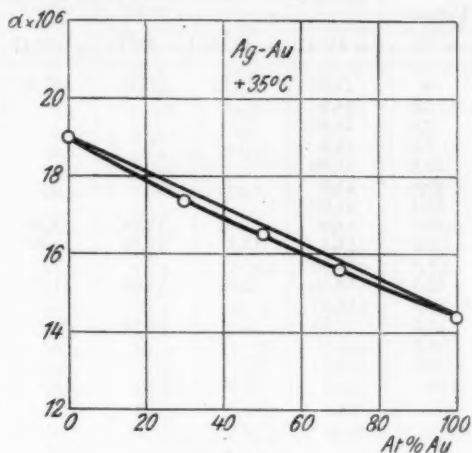


Fig. 2.

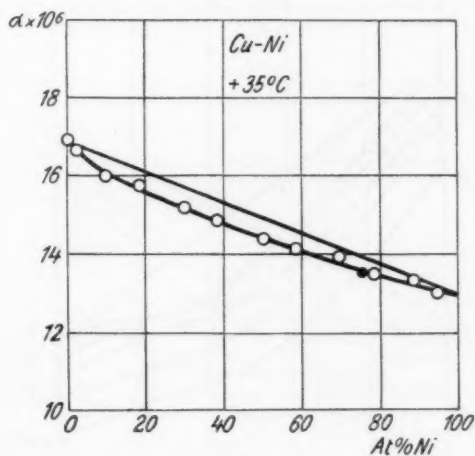


Fig. 3.

Bei Ag-Au haben die beiden Komponenten gleiche Atomvolumina und der Ausdehnungskoeffizient ist auch ziemlich

Tabelle 2.

Atom-% Pd	Volum-% Pd	$\alpha \cdot 10^5$				
		+ 35° C	- 20° C	- 60° C	- 100° C	- 140° C
0	0	19,05	(18,5)	(18,0)	(17,5)	(16,8)
2,0	1,8	18,9				
4,0	3,5	18,65				
8,9	7,9	17,9				
18,9	16,9	16,85				
30,6	27,8	15,5				
40,7	37,4	14,65				
50,9	47,5	14,0	13,45	12,95	12,15	11,1
57,0	53,6	13,4	13,3	12,75	11,95	11,0
60,2	56,8	12,95	—	—	—	—
65,7	62,5	12,55	12,85	12,85	11,45	—
70,1	67,1	12,65	—	—	—	—
78,4	75,9	12,55	12,4	11,85	11,1	10,15
86,4	84,5	12,55	—	—	—	—
94,4	93,8	11,95	—	—	—	—
100	100	11,9	11,85	11,0	10,5	—

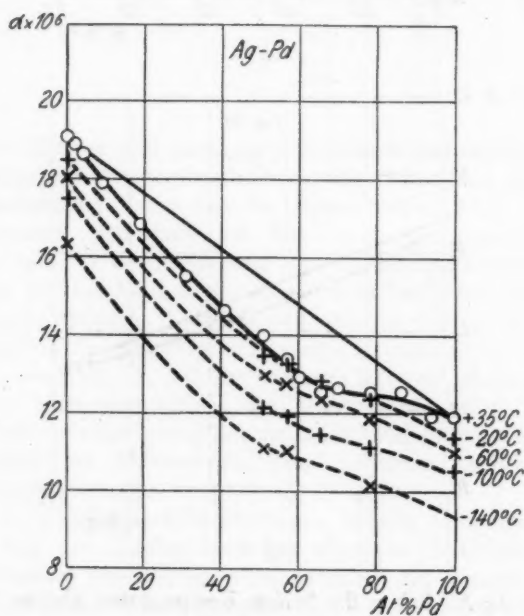


Fig. 4.

Tabelle 3. Cu-Pd.

Atom-% Pd	Volum-% Pd	$\alpha \cdot 10^6$				
		+ 35°C	- 20°C	- 60°C	- 100°C	- 140°C
0	0	16,9	16,0	15,15	13,95	12,8
2,1	2,7	16,45	—	—	—	—
5,4	6,7	15,85	15,8	14,65	13,60	12,25
6,9	8,6	15,7	—	—	—	—
10,8	13,5	15,4	14,75	14,1	13,15	11,95
14,8	18,0	14,85	—	—	—	—
19,4	23,3	14,95	14,2	13,6	12,70	11,4
36,4	41,9	13,6	—	—	—	—
38,9	44,5	13,45	13,1	12,4	11,50	10,4
39,7	45,4	13,7	13,05	12,35	11,8	10,65
45,5	51,3	13,2	12,75	12,05	11,0	9,6
49,8	55,3	12,85	—	—	—	—
51,9	57,5	12,4	12,15	11,55	10,6	9,35
54,4	60,0	12,7	—	—	—	—
59,3	65,2	12,45	12,15	11,55	10,7	9,6
70,2	74,9	12,05	11,9	11,35	10,45	—
78,4	82,2	12,05	—	11,45	10,65	9,5
88,7	90,9	11,55	11,45	10,85	9,95	8,85
100	100	11,9	11,35	11,0	10,15	—

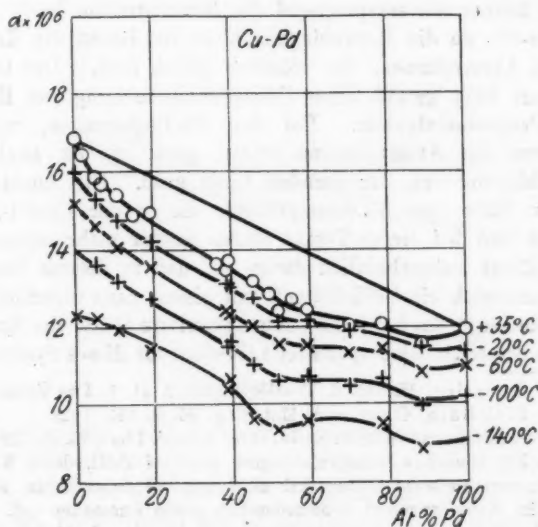


Fig. 5.

Tabelle 4.

Au-Pd + 35° C			Cu-Au + 35° C		
At.-% Pd	Vol.-% Pd	$\alpha \cdot 10^6$	At.-% Au	Vol.-% Au	$\alpha \cdot 10^6$
0	0	14,4	0	0	16,9
2,0	1,8	14,2	4,4	2,1	16,3
9,9	8,8	13,7	10,9	5,4	15,8
18,6	16,7	13,0	20,9	10,9	15,6
30,4	27,6	12,4	30,0	16,6	15,15
40,1	37,0	12,2	39,8	23,5	15,2
48,7	45,4	12,1	45,0	27,4	15,0
49,8	46,5	11,9	53,7	34,9	14,9
52,0	48,7	11,9	69,2	50,9	14,8
55,1	51,8	11,8	83,8	70,4	14,55
59,5	56,4	11,9	100	100	14,4
61,1	57,8	11,9			
74,7	61,8	11,9			
75,2	73,0	11,6			
85,8	84,0	12,1			
94,5	94,0	11,8			
100	100	11,9			

linear mit der Konzentration. Die kleine vorhandene Abweichung stimmt damit überein, daß das spez. Volumen ein wenig kleiner als entsprechend die Konzentration ist.¹⁾ Auch bei Cu-Ni, wo die Herabbiegung klein ist, haben die Komponenten Atomvolumen, die ziemlich gleich sind. Der Gitterkonstant folgt gemäß einer Röntgenuntersuchung von Bain²⁾ das Proportionalgesetz. Bei den Pd-Legierungen, wo die Differenz der Atomvolumina relativ groß ist, ist auch die Herabbiegung von der geraden Linie groß. Die Ausbiegung in der Nähe von 50 Atomprozent, die in der Cu-Pd-Reihe auftritt und bei tiefen Temperaturen immer mehr ausgeprägt wird, hängt wahrscheinlich davon ab, daß in diesem Konzentrationsbereich ein CsCl-Gitter³⁾ mit einem ganz verschiedenen Gitterkonstant das kubische flächenzentrierte Gitter der Komponenten ersetzt.⁴⁾ Das spezifische Gewicht für dieses System aus

1) Guertler, Handb. d. Metallographie 2. II. 5. Das Volumen.

2) E. C. Bain, Chem. and Met. Eng. 26. S. 655. 1922.

3) S. Holgersson u. E. Sedström, Ann. d. Phys. 75. S. 143. 1924.

4) Ein ähnliches Verhältnis ergibt sich bei FeNi, deren Komponenten in verschiedenen Gittern kristallisieren und dabei treten, als bekannt, im Zwischengebiet außerordentlich große Anomalien auf. Eine Unregelmäßigkeit in dem entsprechenden Gebiet der CuPd-Reihe kann daher nicht wundern.

dem Gitterkonstant berechnet, folgt das Proportionalgesetz und sogar besonders gut im Gebiete des CsCl-Gitters. Bei Au-Cu ist die Differenz der Atomvolumina zwischen den Komponenten

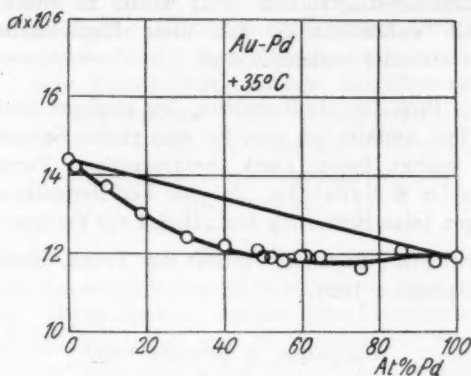


Fig. 6.

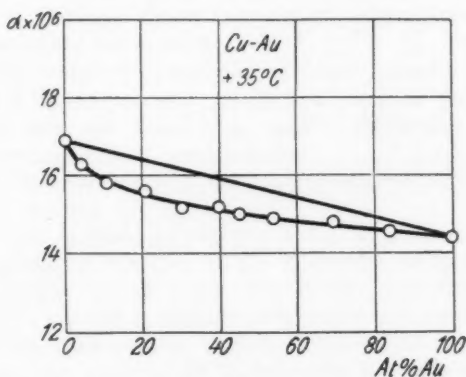


Fig. 7.

bedeutend größer als bei den Pd-Legierungen. Die trotzdem ziemlich kleine Abweichung von der geraden Linie läßt sich dadurch erklären, daß das spez. Volumen für dieses System größer als entsprechend die Konzentration ist.¹⁾ Bemerkens-

1) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 69. S. 59. 1922.

wert ist bei den Legierungsreihen Cu-Pd und Cu-Au, daß zu den kräftig ausgebildeten Spitzen, die in den Diagrammen der elektrischen Eigenschaften hervortreten, ein Gegenstück in den Ausdehnungsdiagrammen nicht wieder zu finden ist. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß diese Eigenschaften nicht näher mit einander verknüpft sind.

Herrn Prof. Dr. G. Borelius, der mich zu dieser Arbeit angeregt hat, gestatte ich mir, für sein großes liebenswürdiges Interesse meinen besten Dank auszusprechen. Ferner danke ich Herrn Dr. E. Sedström, der bei der Herstellung einiger Legierungen seine Erfahrung freundlichst zur Verfügung stellte.

Stockholm, Physikal. Institut der Techn. Hochschule.
Dezember 1924.

(Eingegangen 16. Dezember 1924.)

**2. Eine einfache Röntgenapparatur für Kristallpulveruntersuchung nach Seemann und Bohlin zur Erreichung hoher Auflösung bei kurzer Belichtungszeit;
von H. Lange.**

(Aus der Jenaer Dissertation.)

(Hierzu Tafel VI.)

Einleitung.

Die in den folgenden Zeilen beschriebene Röntgenapparatur wurde im physikalischen Institut der Universität Jena im Anschluß an die Arbeit von F. Kirchner: „Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen“¹⁾ hergestellt, um die Betriebssicherheit und die Leistungsfähigkeit der Seemann und Bohlinschen Kristallpulvermethode²⁾ möglichst zu steigern. Für den Aufbau dieser Apparatur waren kurz folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Es sollte mit möglichst geringen Mitteln eine zuverlässige Röntgenapparatur geschaffen werden, die in jedem Institut ohne die Benutzung fremder Hilfsmittel hergestellt und zusammengebaut werden kann.

2. Die Betriebskosten dieser Anlage sollten auf ein Minimum gebracht werden.

3. Das Auflösungsvermögen dieser Apparatur sollte möglichst gesteigert werden, da die Apparatur hauptsächlich zur Untersuchung von Metallen und deren Legierungen gedacht war, wozu ein hohes Auflösungsvermögen erforderlich ist.

Durch konsequentes Verfolgen dieser Gesichtspunkte war es in der Tat möglich, die Bohlinsche Kristallpulvermethode wesentlich zu verbessern; trotz sehr geringer elektrischer Energien konnte eine hohe Auflösung bei kürzesten Belichtungszeiten erreicht werden.³⁾

1) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 69. S. 59. 1922.

2) Vgl. Helge Bohlin, Ann. d. Phys. 61. S. 421. 1920 u. Seemann, Ann. d. Phys. 59. S. 455. 1919.

3) Bemerkung v. M. Wien-Jena, „Die Apparatur, insbesondere die Röhre und Kamera ist auf meine Veranlassung ziemlich ausführlich be-

Beschreibung der Apparatur.**a) Die Stromquelle.**

Von der in der Einleitung erwähnten Apparatur von F. Kirchner wurde zunächst die elektrische Einrichtung beibehalten.

Kirchner benutzte zur Erzeugung des Betriebsstromes eine 500-Perioden-Wechselstrommaschine, deren Strom von einem kleinen Kerntransformator mit der sekundären Leistung von 3 mal 6000 Volt 0,11 Amp. — auf die eff. Spannung von 15–20 KV. hochtransformiert wurde. Die Herstellungsfirma dieses Transformators konnte hier nicht ermittelt werden.

Um beim Betrieb einen Gleichrichter zu sparen, war als Röntgenröhre eine Coolidgeöhre gewählt worden, die ja selbst als Gleichrichter wirkt. Zum Heizen des Glühfadens diente eine Akkumulatorenbatterie.

Zur Wahl dieser Apparatur ist zu sagen, daß kleine 500-Periodenmaschinen früher oft zum Betrieb kleiner Sendestationen benutzt wurden und deshalb wohl in allen Instituten anzutreffen sind; ebenso auch dazu passende Transformatoren. Im Notfall kann man sich ja durch Hintereinanderschalten zweier gleichartiger Transformatoren unter Erdung der gemeinschaftlichen Mitte, oder durch Benutzung eines mittleren Induktoriums als Transformator helfen. Die Verwendung von 500 Perioden bringt außerdem den Vorteil mit sich, daß die Transformatoren wesentlich kleiner und dadurch auch billiger ausfallen.

Als *Stromquelle* wurde eine 1,2 KW. 500-Periodenmaschine der A.E.G. gewählt. Sie wurde von einem 2 PS Motor angetrieben, dessen Strom vom Werk bezogen wurde. Die Wechselstrommaschine wurde bei normalem Betrieb mit ungefähr 500 bis 800 Watt belastet.

Um die Akkumulatorenbatterie zu ersetzen, wurde ein kleiner Transformator als Heiztransformator umgewickelt, der nach dem Umbau sekundär bis zu 6 Volt 12 Amp. abzunehmen gestattete. Seine Speisung erfolgte ebenfalls von der 500-Periodenmaschine.

schrieben, um ihren Nachbau zu ermöglichen. Da die Methode es gestattet, ohne besondere kostspielige Anschaffungen mit in jedem Institut vorhandenen Hilfsmitteln gute röntgenspektroskopische Aufnahmen zu machen, so dürfte die genaue Beschreibung für viele Institute wertvoll sein.

Hieraus ergab sich die in der Figur 1 skizzierte Schaltung. Die Regulierung der Röhrenspannung erfolgte bei dieser Anordnung durch das Regulieren der Erregung der Wechselstrommaschine.

Mit dieser elektrischen Apparatur wurde die später zu beschreibende Röhre bei den meisten Aufnahmen betrieben, wobei die normale Röhrenbelastung 12 KV., 40 Milliamp. betrug. Zu einer guten Aufnahme waren hierbei Belichtungszeiten von etwa 1000 Milliampereiminuten notwendig. Da zu erwarten war, daß bei Verwendung höherer Spannungen bis etwa 40 KV. die Belichtungszeit auf ungefähr den zehnten

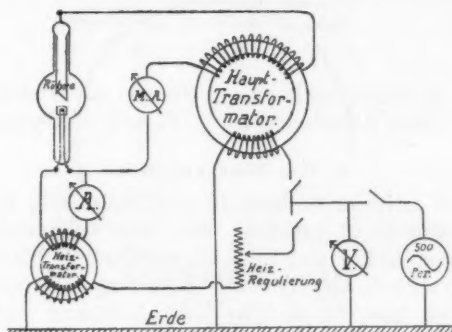


Fig. 1.

Teil der obigen verkürzt werden kann, wurde später an Stelle des Transformators ein mittleres Klingelfueßsches Induktorium verwandt, das ebenfalls von der 500-Periodenmaschine betrieben wurde. Bei dieser Schaltung wurde auch der Heiztransformator wieder durch eine Akkumulatorenbatterie ersetzt, da für die hohe Spannung seine Isolation ungenügend war. Bei dieser Anordnung wurde das Induktorium sekundär mit 40–50 KV. eff. und 1–3 Milliampere belastet. Es zeigte sich in der Tat, daß mit ihr eine gute Aufnahme bei einer Belichtungszeit von etwa 100 Milliampereiminuten zu erzielen war. Da die Schaltung hierbei prinzipiell dieselbe war, wie bei der ersten Anordnung, ist sie nicht abgebildet.

Bei einigen Aufnahmen wurde das Induktorium auch mit Gleichstrom und rotierendem Hg-Unterbrecher betrieben. Hierbei wurden Maximalspannungen zwischen 70 und 120 KV.

benutzt, wobei die primäre Belastung des Induktoriums etwa 400 Watt betrug. Auch hier gelang es, eine gute Aufnahme

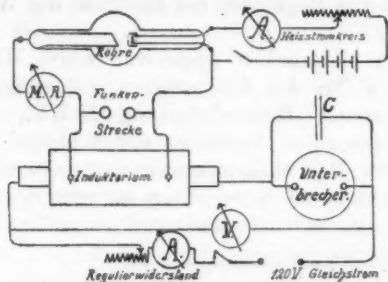


Fig. 2.

mit einer Belichtungszeit von 1 Stunde zu erreichen. Die Schaltung dieser Anordnung ist in Figur 2 wiedergegeben.

b) Die Röntgenröhre.

Um bei geringen Strömen in verhältnismäßig kurzer Zeit gute Aufnahmen zu erhalten, war eine vollkommene Umänderung von Röhre und Kassette notwendig. Hierbei stand von Anfang an fest, daß die von Bohlin ausgearbeitete Methode beizubehalten war, da sie eine hohe Auflösung zugleich mit der Bestrahlung einer großen Oberfläche des zu untersuchenden Materials vereinigt. Sie ergibt deshalb auch bei verhältnismäßig geringer Strahlungsintensität noch kurze Belichtungszeiten. Bei geeigneter Konstruktion von Röhre und Kassette erlaubt diese Methode in der Tat eine außerordentlich günstige Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Strahlung. Wie aus der Fig. 3 zu ersehen ist, wird bei ihr ein divergierendes Strahlenbüschel verwandt. Es ist deshalb günstig, einen großen Brennfleck zu wählen und den Spalt der Kassette möglichst nahe an diesen Brennfleck heranzubringen. Dieses war beim Bau der Röhre zu berücksichtigen.

In den meisten Instituten, die mit Röntgenstrahlen arbeiten, werden heute Ionenröhren bevorzugt, besonders die von Hadding und Siegbahn angegebenen Konstruktionen, deren Betriebssicherheit ja wirklich eine sehr gute ist. Zu ihrem Betrieb sind jedoch Gleichrichter notwendig, die eine wesentliche Verteuerung der Apparatur bedeuten. Stehen solche

nicht zur Verfügung, so ist man gezwungen, auf die Coolidge-röhre zurückzukommen, die ja auch noch andere Vorteile, wie z. B. die bequeme und sichere Reproduzierbarkeit besonderer Aufnahmebedingungen besitzt. Es wurde dementsprechend versucht, eine Coolidge-röhre mit möglichst großer Betriebssicherheit zu bauen.

Gemäß den Ansprüchen, die an sie gestellt wurden, kam allein eine Metallröhre in Frage, die während des Betriebs dauernd mit einem Pumpenaggregat, bestehend aus einer Wasserstrahlpumpe, einer Gaedeschen Quecksilberrotations-

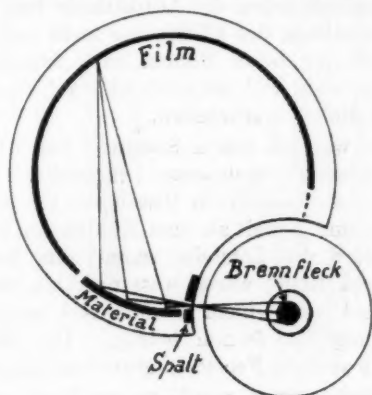


Fig. 3.

pumpe und einer Diffusionspumpe aus Glas nach Gaede in Verbindung stand.

Als Ausgangspunkt der Röhrenkonstruktion kann man die von Hrn. Dr. Wever¹⁾ angegebene Glühkathodenröhre ansehen. Diese wurde einmal, um eine billige Herstellung zu ermöglichen, das andere Mal gemäß den besonderen Anforderungen, die an sie gestellt wurden, wesentlich verändert. Hrn. Dr. Wever bin ich zu Dank verpflichtet für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir seine Röhre in Betrieb vorführte und auch Konstruktionszeichnungen seiner Röhre überließ.

Während der Arbeit wurden zwei Röhren hergestellt, die erste Röhre wurde bei 15 KV. Röhrenspannung mit bis zu

1) F. Wever, Zeitschr. f. Phys. 14. S. 410. 1923.

60 Milliampere belastet; es zeigte sich jedoch im Betrieb, daß der Glühfaden sehr rasch zerstäubte, offenbar, weil die ganze Betriebsspannung zwischen ihm und der Röhrenwandung lag. Infolge der raschen und sicheren Auswechselbarkeit des Fadens, die sich aus der späteren Beschreibung ergibt, war dies nicht weiter lästig; es wurden nahezu sämtliche Untersuchungen mit dieser Röhre durchgeführt. Später zeigte sich jedoch, daß ihre Isolation für hohe Betriebsspannungen nicht genügte. Aus diesem Grund wurde die Röhre Fig. 4 gebaut, die beide Nachteile nicht mehr besaß. Offenbar infolge der Isolation der Röhrenwandung gegen die Antikathode trat bei ihr keine merkliche Zerstäubung des Glühfadens mehr auf. Da in allen übrigen Einzelheiten beide Röhren nach denselben Gesichtspunkten gebaut sind, will ich mich hier auf die Beschreibung dieser zweiten Röhre beschränken.

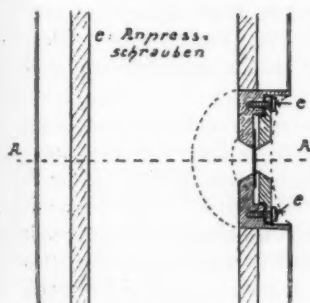
Die Röhre war aus einem Stahlrohr von 34 mm innerem und 42 mm äußerem Durchmesser hergestellt. In dieses war zur Aufnahme des Fensters ein Messingstück *b* hart eingelötet. Die Außenwandung, soweit sie vom Kühlwasser berührt wurde, und insbesondere die Lötstelle waren aufs beste verzinnt. Antikathode und Röhre waren wassergekühlt, und die Röhre dementsprechend mit einem Kühlmantel umgeben, dessen Durchmesser ungefähr 50 mm betrug. Der Mantel war so angebracht, daß auch der Fensterträger ordentlich gekühlt wurde.

Bei der Konstruktion wurde großer Wert auf eine rasche und sichere Auswechselbarkeit aller Teile gelegt. Die Röhre, die an beiden Seiten mit einem Schliff endete, wurde deshalb stehend angeordnet, und sowohl die Kathode unten, wie auch die Antikathode oben mit je einem Quecksilberschliff abgedichtet. Es wurde so jegliches Hantieren mit Siegellack, Schellack oder Picein vermieden, eine vorzügliche Dichtung erreicht, und außerdem ein sehr schnelles und sicheres Auswechseln aller Teile gewährleistet. Für die Bedienung des unteren Schliffes war in die Tischplatte, die zugleich zur Befestigung der Röhre diente, eine kleine Öffnung gebohrt, durch die mittels eines kleinen Trichters das Quecksilber leicht in die untere Dichtung eingefüllt werden konnte.

Um auch für das Fenster eine gute und sichere Auswechselbarkeit zu erhalten, war dasselbe nicht wie gewöhnlich eingekittet. Die 0,05 mm starke Aluminiumfolie *a* wurde

Röntgen Röhre.

Fenster
der Röhre.



Schnitt AA

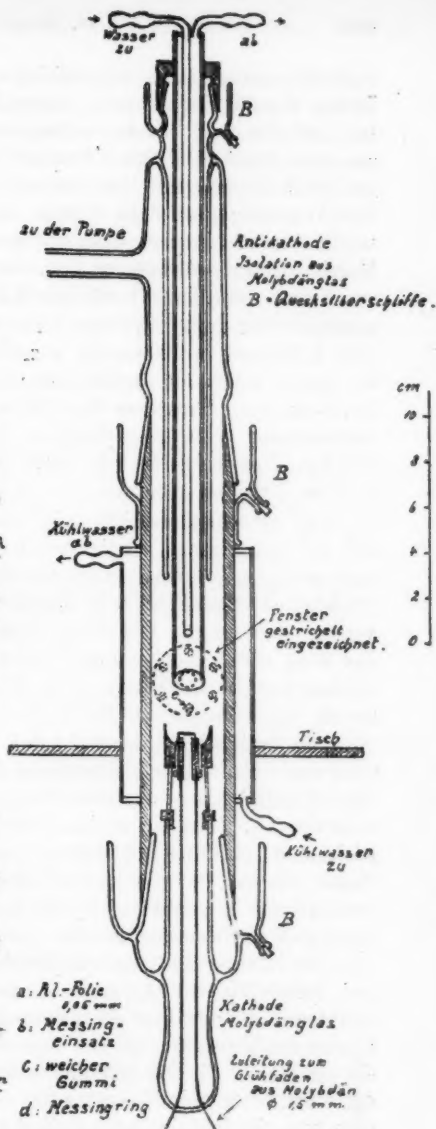
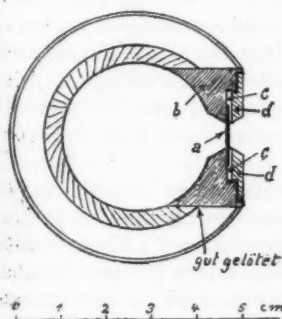


Fig. 4.

vielmehr mittels eines Gummiringes *c* so an eine geschliffene Fläche des Messingstückes *b* angepaßt, daß die Folie unmittelbar auf der Schlifffläche auflag, und der Gummiring *c*, der aus sehr weichen Gummi bestand, mit seiner inneren Hälfte an der Folie und mit der äußeren an der Schlifffläche anlag. Die Anpressung erfolgte mittels des auf der Innenseite geschliffenen Messingringes *d*, der mit 6 Schrauben *e* von dem Messingstück *b* getragen wurde.

Diese Anordnung bewirkte, daß zum Reinigen der Antikathode oder zum Einziehen eines neuen Glühfadens die Zeit von 5 Minuten vollkommen ausreichte. Beides geschah bei der ersten Röhre oft täglich, ohne irgendwelche Unterbrechung des Betriebes. Trotzdem der Glühfaden dieser Röhre nur eine Lebensdauer von 2—3 Stunden hatte, war infolge dieser leichten Auswechselbarkeit auch mit ihr ein sicheres und leichtes Arbeiten möglich.

Bei Quecksilberschliffen ist natürlich darauf zu achten, daß bei einem event. Undichtwerden keine Teile der Apparatur amalgamieren können. Dies wurde bei den Röhren dadurch erreicht, daß sämtliche Teile, für die eine solche Gefahr bestand, vernickelt wurden. Bei dieser Vorsichtsmaßregel konnte auch das sehr selten vorkommende Undichtwerden eines Schliffes infolge von Staubkörnern oder ähnlichem der Betriebsbereitschaft der Röhre nichts mehr anhaben.

Die Antikathode war bei der Röhre Fig. 4 mit einem Glasrohr aus Schottischem Geräteglas isoliert, das auf den oberen Schliff aufgesetzt war. Die Pumpenleitung ging von diesem Glasrohr ab. Um ein event. Reinigen der Antikathode noch leichter durchführen zu können, endete auch die obere Seite dieses Glasrohres mit einem Quecksilberschliff, in den die Antikathode eingepaßt war. Sie wurde mittels einer isolierten Wasserleitung dauernd gekühlt.

Die Kathode bestand aus Molybdänglas, in das zwei Drähte aus Molybdän von 1,5 mm Durchmesser als Zuleitung zum Glühfaden unmittelbar eingeschmolzen waren. Diese Drähte trugen auf ihrem oberen Ende je eine eiserne Klemmschraube, die als Halter für den Glühfaden dienten. Dieser hatte zuerst die Form einer Spirale, später die einer Schraubenlinie. Außerdem war ein fokussierender Zylinder aus Eisen auf die übliche Weise an der Kathode befestigt.

Wie aus der Figur und der Beschreibung hervorgeht, sind die Herstellungskosten der Röhre gering. Die Röhre selbst ergab während des Betriebes keinerlei Grund zu Beanstandungen. Es zeigte sich, daß ein Ausfrieren des Quecksilberdampfes aus der Pumpenleitung auch bei höheren Belastungen und bei hohen Spannungen nicht notwendig war. Die zweite Röhre war von Anfang an für verhältnismäßig geringe Belastungen bestimmt. Die höchste Belastung, mit der sie betrieben wurde, war etwa 400 Watt; normal wurde sie nur mit 100—150 Watt betrieben. Die Maximalspannung, die an diese Röhre angelegt wurde, betrug etwa 120 KV.

c) Die Aufnahmekassette.

Die Methode von Helge Bohlin beruht darauf, daß der Spalt der Aufnahmekassette, das zu untersuchende Material (in unserem Fall ein Stückchen Metallblech oder Folie), und der photographische Film auf dem Umfang eines Kreises angeordnet sind. Die Anordnung ist schematisch in Fig. 3 abgebildet. Die fokussierende Wirkung dieser Anordnung ergibt sich hieraus leicht nach bekannten geometrischen Sätzen. Alle Röntgenstrahlen, in welcher Richtung sie auch vom Spalt ausgehend das Material treffen, müssen sich, wenn sie vom Material um denselben Winkel abgelenkt werden, an demselben Punkt des Kreisumfanges treffen. Wir erhalten also, da ja Spalt, Material und Film einen kurzen Zylinder bilden, auf dem Film scharfe Spektrallinien, die jeweils von einer bestimmten Netzebenenschar der regellos orientierten Metallkristalle herrühren.

Dies gilt zunächst nur für Strahlen, die senkrecht zur Kassettenachse durch den Spalt gehen. Alle übrigen bekommen dagegen eine bestimmte Abweichung, die sich in einer leichten Krümmung der Spektrallinien bemerkbar macht. Für die Mitte der Linien ergibt sich hieraus jedoch kein Fehler. Ebenso ergeben auch die Strahlen eine Abweichung, die in das Material eindringen und erst in seinem Innern reflektiert werden, da diese Reflexion nicht auf dem Umfang des fokussierenden Kreises erfolgt. Diese Strahlen ergeben, wie leicht einzusehen ist, eine Verwaschung der Linien auf der dem Spalt zugewandten Seite. Die andere Seite der Linien dagegen, die als ein Bild der äußeren direkt am Kreis anliegenden Spalt-

blende angesehen werden kann, wird hierdurch nicht gestört, und bleibt deshalb scharf. Die Linien bekommen also alle eine scharfe Kante, von der aus ihre Vermessung sehr leicht erfolgen kann.¹⁾

Für diese Methode ist es also wesentlich, durch einen engen Spalt ein divergierendes Strahlenbündel so auf das zu untersuchende Material auffallen zu lassen, daß eine möglichst große Fläche des Materials von den Strahlen getroffen wird. Material und Spalt sind also in möglichste Nähe des Brennflecks zu bringen, wobei der Brennfleck selbst groß zu wählen ist. Der Durchmesser der Röntgenröhre erlaubte es, den Kassettenspalt in einer Entfernung von $2\frac{1}{2}$ —3 cm vom Brennfleck anzubringen. Mit Rücksicht auf das vorhandene Filmmaterial durfte der Durchmesser des fokussierenden Kreises nicht über 85 mm gewählt werden. Hiermit waren sämtliche Daten für die Konstruktion der Kassette gegeben. Die aus ihnen folgende günstigste Anordnung ist schematisch ungefähr richtig in der Figur wiedergegeben. Der besseren Übersicht halber ist in ihr nur der Brennfleck etwas vergrößert und dementsprechend auch der Materialstreifen verlängert worden. Die belichtete Fläche des Materials war in Wirklichkeit etwa 8 mm breit und 20 mm lang, sie betrug also 160 qmm. Bei der Kirchnerschen Apparatur betrug sie bei gleicher Spaltbreite höchstens 50 qmm.

Der wichtigste Gesichtspunkt bei der Konstruktion war der einer möglichst exakten Justierung aller Teile, insbesondere auch des Filmes. Aus diesem Grunde wurde der Film nicht wie üblich von innen an die zylinderförmige Wand der Kassette angelegt, diese Wand wurde vielmehr ringförmig aufgeschnitten, und der Film, das Material und die äußere Spaltblende von außen an die so entstehende ringförmige Öffnung angepreßt. Dies ergab einige konstruktive Schwierigkeiten, die am besten dadurch erklärt werden, daß kurz auf die Herstellung der Kassette an Hand der Fig. 5 eingegangen wird.

Zunächst wurden die aus der Fig. 5 II ersichtlichen Teile, nämlich ein Zylinder *c*, der eine ringförmige Nut von 12 mm Breite und 2 mm Tiefe erhielt, ein weiterer Zylinder *d* sowie Deckel und Boden der Kassette *a* und *b* hergestellt. Die Teile wurden darauf, wie aus der Figur zu sehen, verschraubt, und

1) Über die ins einzelne gehende Begründung dieser Tatsachen siehe Helge Bohlin, Ann. d. Phys. 61. S. 421ff. 1920:

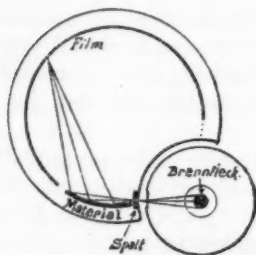
dann aus der ganzen Kassette ein zylindrisches Stück als Aussparung für die Röhre ausgefräst. An Stelle dieses Stückes trat der Deckel *e*, der ebenfalls mit der Kassette verschraubt wurde.

Vor dem Zusammenschrauben wurde der Durchmesser des Zylinders *c* in der ringförmigen Nut, der ja dem Durchmesser des fokussierenden Kreises entspricht, genau gemessen. Er betrug sowohl mit einem guten Nonius, wie auch mit einem Kathetometer gemessen, 83,65 mm.

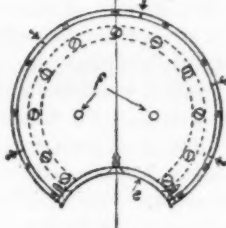
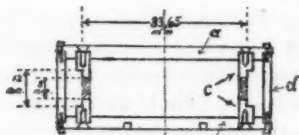
Es galt nun, die in der Figur schraffiert gezeichnete Stelle aus dem inneren Zylinder auszuschneiden. Dies wurde dadurch erreicht, daß der äußere Zylinder an den in der Figur mit Pfeilen bezeichneten Stellen aufgeschnitten wurde; diese Teile wurden jetzt wieder mit alleiniger Ausnahme eines einzigen Teiles eingesetzt und durch die so entstandene Öffnung mit dem Fräser der innere Zylinder an dieser Stelle aufgeschnitten. Beim Fortschreiten des Arbeitsganges wurde dann immer der in der Fräsrichtung liegende Teil des äußeren Zylinders herausgenommen, und der Teil, dessen Platz vom Fräser freigegeben wurde, wieder eingesetzt. Auf diese Weise wurde erreicht, daß das Aufschneiden des inneren Zylinders ohne die geringste Gefährdung für die Kassette durchgeführt werden konnte.

Um auf dem Film einen Fixpunkt zu erhalten, dessen Lage allein durch die Konstruktion der Kassette bedingt ist, und dessen Abstand vom Spalt sich nicht ändert, wurde nicht der ganze, als Filmträger dienende innere Zylinder aufgeschnitten. Die 8 mm breite durchgefräste Nut ging nur bis kurz an das dem Spalt gegenüberliegende Ende des Filmträgers *c*; hier war sie durch ein stehenbleibendes Stück (Fig. 5 III bei *h*) begrenzt. Die Stelle *h* war zu einer scharfen Schneide zugefeilt, die sich unmittelbar am fokussierenden Kreis befand, und über die das Ende des Filmes eben hinausreichte. Soweit wie der Film nun hinter dieser Schneide lag, wurde er durch die Streustrahlung, die eine gleichmäßige Schwärzung des Filmes hervorruft, nicht mehr getroffen und blieb deshalb vollkommen unbelichtet. Es bildet sich hier also auf dem Film eine scharfe Kante als Übergang von Dunkel zu Hell aus, die später zur Vermessung des Filmes verwandt wurde.

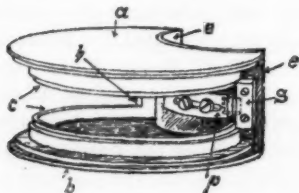
Nachdem so die Hauptteile der Kassette hergestellt waren, wurde der Spalt eingebaut. Er kam an die Stelle, an der der Filmträger *c* mit seinem aufgeschnittenen Ende an dem Deckel *e*



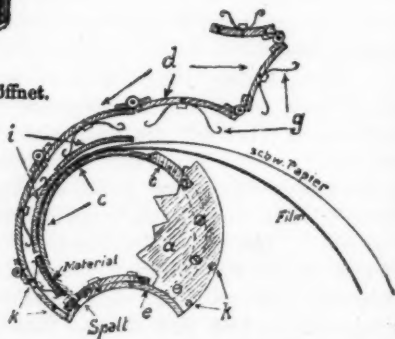
I. System. Anordnung von Röhre und Kassette.



II. Herstellung der Kassette.



III. Kassette vollständig geöffnet.



IV. Einlegen von Material und Film in die Kassette.

Fig. 5.

befestigt ist (Fig. 5 III). Der Deckel *e* hat an dieser Stelle eine quadratische Öffnung von 6×6 mm. Die äußere Spaltblende hatte eine genau geschliffene Kante, mit der sie an der

Nut des Filmträgers anlag. In dieser Stellung wurde sie mit dem Deckel *e* verschraubt. Die innere Spaltblende war ebenfalls an diesen Deckel anmontiert und verstellbar. Beide Spaltblenden waren zuerst aus Blei angefertigt, später wurden vergoldete Metallteile verwendet. Zur Fig. 5 III ist zu bemerken, daß sie der besseren Übersicht halber nicht maßstäblich ausgeführt ist. Die quadratische Öffnung des Deckels ist punktiert eingezeichnet.

Zur Fertigstellung der Kassette wurden jetzt nur noch die einzelnen Teile des Zylinders *d* mit Scharnieren aneinander befestigt (Fig. 5 IV), und mit Federn versehen, mit denen der Film und das Material unter Zwischenschaltung einiger Plättchen *i*, deren Innendurchmesser genau dem Durchmesser des fokussierenden Kreises entsprach, an die Nut des Filmträgers *c* angepreßt wurden.

Zum Einlegen des Filmes wurde der mit Scharnieren zusammenhängende Deckel *d* abgenommen, Material und Film eingelegt und hierauf *d* wieder an den Stellen *k* mit der Kassette verschraubt.

Um ein leichtes Justieren der Kassette zu ermöglichen, stand diese auf einem verstellbaren, dreifüßigen Tisch, in dessen Platte sich zwei Stifte befanden. In den Kassettenboden waren diesen entsprechend zwei Löcher eingebohrt (Fig. 5 II *f*). Es war so möglich, die Kassette vom Tisch zu entfernen, ohne an ihrer Einstellung zur Röhre irgend etwas zu ändern. Die Justierung selbst erfolgte derart, daß zunächst an Stelle des Materials in die vollständig geöffnete Kassette ein Stückchen Leuchtfolie eingeklemmt wurde. Der Tisch wurde nun so eingestellt, daß der Spalt der Kassette sich in der Höhe des Fensters der Röhre befand, und daß die Platte des Tisches parallel zur mittleren Richtung der Röntgenstrahlen war. Nun wurde die Kassette so eingestellt, daß die Stelle, an die das Material zu liegen kam, möglichst stark und gleichmäßig von Röntgenstrahlen getroffen wurde; dies konnte am Aufleuchten der Folie beobachtet werden. Bei normalen Aufnahmen betrug die Öffnung des Spaltes ungefähr $\frac{1}{30}$ mm.

Dadurch, daß Kassette und Röhre von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus konstruiert wurden, wurde von Anfang an die Gewähr gegeben, daß die vorhandene Strahlungsintensität aufs beste ausgenützt wird. Dies zeigte sich schon bei den ersten

Aufnahmen durch eine wesentliche Verkürzung der Belichtungszeiten. Es scheint hierbei in der Tat für die Bohlinsche Methode ein gewisses Optimum erreicht zu sein, wenn es auch zweifellos ist, daß die Apparatur auch jetzt noch verbesserungsfähig ist; etwa durch Evakuieren der Kassette selbst, oder auch durch Anbringung eines zweiten Fensters an der Röhre und gleichzeitiges Bedienen von zwei Kassetten. Ein Bedienen von mehr als zwei Bohlinschen Kassetten mit einer Röhre scheint jedoch unmöglich zu sein.

d) Die Prüfung der Apparatur.

Nach Fertigstellung wurde die Apparatur durch die Herstellung einiger Aufnahmen von Aluminium geprüft. Zu diesen Aufnahmen wurde Kupferstrahlung, Eisenstrahlung und Nickelstrahlung benutzt. Die Nickelstrahlung wurde durch elektrolytisches Vernickeln der Antikathode erzielt. Außer diesen K-Strahlungen erschienen auf den Filmen noch Linien von der Wolfram L-Strahlung, wenn die Antikathode längere Zeit nicht gereinigt wurde.

Hier zeigte sich zunächst, wie zu erwarten stand, eine ganz wesentliche Verkürzung der Belichtungszeit. Sie war bei gleicher Röhrenspannung und Röhrenbelastung $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ der Belichtungszeit, die bei der Kirchnerschen Apparatur benötigt wurde. Infolge des größeren Kassettenradius und der genauen Justierung des Filmes und des Materials war auch das Auflösungsvermögen gegenüber der ursprünglichen Apparatur erhöht. Es konnte ungefähr die doppelte bis dreifache Genauigkeit erreicht werden.

Die ersten Aufnahmen wurden mit einer Röhrenspannung von 14 KV. und einer Röhrenbelastung von 30 Milliampere durchgeführt. Hierbei war eine Belichtungszeit von 40 bis 60 Minuten notwendig. Es gelang später, diese Belichtungszeiten noch weiter herabzusetzen, einmal durch Verwendung wesentlich höherer Röhrenspannungen und weiterhin durch Verwendung der besonders für Röntgenstrahlen sensibilisierten Schleußnerschen Neo-Filme. Bei Verwendung von 40 bis 50 KV. Röhrenspannung konnte so die Belichtungszeit auf etwa 100 Milliampere-Minuten reduziert werden. Es ist also bei dieser Apparatur höchstens der zehnte Teil der Belichtungszeit notwendig, die zu einer guten Aufnahme nach Debye-

Scherrer benötigt wird; da außerdem bei guten Aufnahmen eine Meßgenauigkeit von etwa 0,05 Proz. der Gitterkonstanten erreicht werden konnte, ist diese Methode der gebräuchlichen Debye-Scherrerschen in vielen Beziehungen, besonders auch bei Metalluntersuchungen, wesentlich überlegen.

e) Die Auswertung der Aufnahmen.

Im Verlauf der Prüfung wurden zunächst 6 Aufnahmen von Aluminium ausgeführt; zu jeder Aufnahme wurde ein neues Stück Aluminiumfolie, die von Heräus in Hanau stammte, benutzt. Je drei dieser Folien lagen mit ihrer Walzrichtung senkrecht, und je drei parallel zur Kassettenachse. Die Aufnahmen wurden mit Eisen- und Kupfer-K-Strahlung, sowie mit Wolfram-L-Strahlung durchgeführt.

Die Auswertung erfolgte zunächst nach der von Hrn. Kirchner angegebenen Methode.¹⁾ Bei dieser wird der Abstand zweier Linien voneinander gemessen, die von den Netzebenenscharen D_1 und D_2 herrühren. Aus dem geometrisch bekannten Verhältnis der Netzebenenabstände dieser beiden Scharen zueinander d_1/d_2 kann dann der Glanzwinkel einer dieser Linien nach der Gleichung berechnet werden:

$$\operatorname{ctg} \frac{\vartheta}{2} = \operatorname{ctg}(C L_1) = \frac{d_1/d_2 - \cos(C \cdot a)}{\sin(C \cdot a)},$$

In dieser Gleichung bedeutet a den auf dem Film gemessenen Abstand der beiden Linien voneinander, L_1 ist der Abstand der ersten Linie vom Spalt, gemessen auf der Peripherie des fokussierenden Kreises, und d_1/d_2 das Verhältnis der Netzebenenabstände. C ist gegeben durch den Radius des fokussierenden Kreises nach der Gleichung:

$$C = \frac{90^\circ}{2 R \pi},$$

wobei $2 R = 83,65$ mm einzusetzen war (vgl. S. 465).

Bei dieser Methode ist Voraussetzung, daß durch eine Übersichtsrechnung vorher die Indizes bestimmt werden können, die zu den einzelnen Linien gehören.

Die weitere Berechnung der Gitterkonstanten erfolgt nach den bekannten Methoden mittels der Reflexionsbedingung:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

1) F. Kirchner, a. a. O., S. 66.

Zum Ausmessen der Aufnahmen wurde zuerst ein Komparator benutzt. Es zeigte sich jedoch, daß der zur Verfügung stehende Komparator einmal wegen zu starker Vergrößerung, das andere Mal wegen zu kleinem Meßbereich nicht sehr geeignet war. Es wurde deshalb auf der Teilmaschine ein genauer 18 cm langer Glasmaßstab mit $\frac{1}{2}$ mm Teilung hergestellt. Dieser Maßstab wurde mit dem Komparator durchgeprüft. Die systematische Abweichung zeigte sich von derselben Größenordnung wie die Fehler der einzelnen Teilstriche; beide waren unter $\frac{1}{100}$ mm und kamen daher nicht in Betracht. Ausgemessen wurde in der Weise, daß der Film auf eine Glasplatte gelegt wurde, und der Maßstab auf die Schichtseite des Filmes; hierbei wurde von unten beleuchtet. Die Abschätzung erfolgte event. mittels eines Vergrößerungsglases auf $\frac{1}{20}$ mm.

Auf diese Weise wurden vier mit Kupfer-K-Strahlung hergestellte Aufnahmen von Aluminium durchgemessen. Für die Wellenlänge der Cu K_α -Strahlung wurde der Siegbahn'sche Wert 1,5873 Å.-E. zugrunde gelegt. Die folgenden Tabellen ergeben die Meßresultate, die an diesen Filmen gewonnen wurden. Zwei der Filme sind in Tafel VI, 1 und 2 wiedergegeben. Zwischen beiden besteht nur ein Unterschied in der Walzrichtung. Liegt diese senkrecht zur Kassettenachse, so verschwindet die Linie 022, liegt sie dagegen parallel zu ihr, so verschwindet die Linie 222.

Die Belichtungszeit dieser Filme betrug bei 14 KV. Röhrenspannung und 40 Milliampere Belastung ungefähr 30 Minuten.

Tabelle 1.

Auswertung von vier Al-Aufnahmen mit Cu-K-Strahlung.
Walzrichtung der Al-Folie bei Film 1 und 3 senkrecht, bei Film 2 und 4 parallel zur Kassettenachse.

Verglichene Linien:	Abstand der Linien voneinander in mm:			
	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
002—022	—	29,8	—	29,85
002—113	48,95	48,95	48,95	48,95
002—222	55,05	—	55,05	—
002—133	98,5	98,5	98,4	98,5
022—133	—	68,8	—	68,6
113—133	49,5	49,6	49,45	49,5
222—133	43,45	—	43,35	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Für die Gitterkonstante des Al ergibt dies die Werte:

Verglichene Linien:	Berechnete Gitterkonstante in Å.-E.:			
	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
002—022	—	4,036	—	4,030
002—113	4,039	4,039	4,039	4,039
002—222	4,041	—	4,041	—
002—133	4,036	4,036	4,037	4,036
022—133	—	4,033	—	4,038
113—133	4,035	4,033	4,037	4,035
222—133	4,032	—	4,034	—
Mittelwerte:	4,037	4,035	4,038	4,036

Beachtet man, daß die Genauigkeit der Ausmessung mit dem Abstand der Linien voneinander steigt, so erhält man als Mittelwert für die Gitterkonstante des Aluminiums den Wert:

$$a_{\text{Al}} = 4,036 \pm 0,002 \text{ Å.-E.}$$

Um diese Werte nachzuprüfen, ließ ich einige Linien durch andere Beobachter ausmessen. Die so erhaltenen Resultate zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Verglichene Linien:	Abstand der Linien voneinander in mm:			
	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
022—133	—	68,8	—	68,7
113—133	49,55	49,55	49,5	49,5
002—133	98,5	98,6	98,6	98,45

Für die Gitterkonstante des Al ergibt dies die Werte:

Verglichene Linien:	Berechnete Gitterkonstante in Å.-E.:			
	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
022—133	—	4,033	—	4,035
113—133	4,034	4,034	4,035	4,035
002—133	4,036	4,034	4,034	4,037
Mittelwerte:	4,035	4,034	4,034 ₅	4,036

Wie man sieht, liegen auch diese Werte innerhalb der obigen Meßgenauigkeit. Sie ergeben für a_{Al} den Wert:

$$a_{\text{Al}} = 4,035 \text{ Å.-E.}$$

An Hand dieser Werte wurde nun die Lage der infolge der Konstruktion der Kassette am Ende des Filmes entstehenden scharfen Meßmarke (vgl. S. 462) bestimmt. Dies geschah dadurch, daß für eine Anzahl Linien aus ihrem Glanzwinkel ihr Abstand vom Spalt bestimmt wurde. Zu diesem wurde dann der Abstand der Linien von der Meßmarke addiert. Für den auf der Peripherie des fokussierenden Kreises gemessenen Abstand der Meßmarke vom Spalt ergab sich so der Mittelwert:

$$L = 190,98 \text{ mm}$$

mit einer Abweichung von $\pm \frac{1}{20}$ mm.

Die Abweichung bleibt also vollkommen innerhalb der Meßgenauigkeit, und die Ausmessung des Filmes kann mit nahezu derselben Sicherheit von dieser Marke aus erfolgen.

Mittels dieser Marke wurden nun zwei weitere Aluminiumfilme vermessen, die mit Eisen-K- und Wolfram-L-Strahlung gewonnen waren. Die Filme sind in Tafel VI, 3 und 4 abgebildet. Die so erhaltenen Resultate sind aus den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen. In Tabelle 4 ist außerdem eine Berechnung des Filmes nach der Kirchnerschen Methode zum Vergleich beigefügt.

Diesen Tabellen liegen für die Wellenlängen der benutzten Strahlungen die Angaben des Laueheftes der Naturwissenschaften zugrunde.

Bei den mit Kupferstrahlung aufgenommenen Filmen zeigte sich in allen genügend geschwärzten Linien eine scharfe Trennung des K_{α} -Dubletts. Auf den beigefügten Reproduktionen der Filme ist dies nicht so deutlich zu erkennen, wie aus den Originalen. Es wurden deshalb zwei mit Cu-K-Strahlung und einer Spaltbreite von $\frac{1}{20}$ mm hergestellte Aluminiumfilme mit dem selbstregistrierenden Photometer ausgemessen. Die auf der Tafel wiedergegebenen Photometerkurven lassen die Auflösung gut erkennen (Tafel VI, 5 und 6). Zum Vergleich ist ihnen eine Kopie der entsprechenden Filme beigefügt.

Die Auflösung tritt am deutlichsten an der Linie 222 auf. Diese wurde mit dem Komparator genau ausgemessen, und ebenfalls mit dem selbstregistrierenden Photometer mit 20facher Vergrößerung photometriert. Die Kurve ist in Tafel VI, Fig. 7 wiedergegeben. In beiden Fällen ließ sich der Dublettabstand mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{100}$ mm bestimmen. Der gemessene

Abstand betrug $0,965 \pm 0,005$ mm. Dies ergibt für die Wellenlängendifferenz des Dubletts den Wert:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = 0,00885 \pm 0,00005 \text{ \AA.-E.}$$

Hr. Kirchner hatte hierfür den Wert gefunden: $0,00392 \text{ \AA.-E.}$ Der im Laueheft der Naturwissenschaften zu ersiehende Siegbahn'sche Wert ist: $0,00886 \text{ \AA.-E.}^1)$

Tabelle 3.

Auswertung einer Al-Aufnahme mit Eisen-K- und Wolfram-L-Strahlung.
(Walzrichtung der Al-Folie parallel zur Kassettenachse.)

Erzeugende Strahlung u. Netzebene der Linie	Geschätzte Intensität	Abstand in mm vom Spalt	Berechnete Gitterkonstante
Wo $L \beta_2$ 022	<i>s</i>	75,3	4,037
Wo $L \beta_1$ 022	<i>m</i>	77,8	4,034
Wo $L \beta_2$ 113	<i>ss</i>	89,5	4,040
Wo $L \alpha_1$ 022	<i>st</i>	90,75	4,037
Wo $L \beta_1$ 113	<i>m</i>	92,5	4,040
Wo $L \alpha_1$ 113	<i>m</i>	108,75	4,037
Fe $K \beta_1$ 022	<i>s-m</i>	110,65	4,036
Fe $K \alpha_1$ 022	<i>sst</i>	124,4	4,037
Mittelwert dieser Aufnahme für a_{Al} :			4,037 \AA.-E.

Tabelle 4.

Auswertung einer Al-Aufnahme mit Eisen-K- und Wolfram-L-Strahlung.
(Walzrichtung der Al-Folie senkrecht zur Kassettenachse.)

Erzeugende Strahlung u. Netzebene der Linie	Geschätzte Intensität	Abstand in mm vom Spalt	Berechnete Gitterkonstante
Wo $L \alpha_1$ 002	<i>m</i>	62,5	4,037
Fe $K \alpha_1$ 111	<i>m</i>	71,5	4,037
Fe $K \alpha_1$ 002	<i>st</i>	83,45	4,039
Wo $L \beta_1$ 222	<i>m</i>	97,05	4,042
Wo $L \alpha_1$ 113	<i>m</i>	108,65	4,040
Wo $L \alpha_1$ 222	<i>sst</i>	114,45	4,038
Wo $L \alpha_1$ 004	<i>st</i>	136,95	4,036
Mittelwert dieser Aufnahme für a_{Al} :			4,038 \AA.-E.

Diese Aufnahme nach der Kirchnerschen Methode ausgewertet:

Verglichene Linien	Abstand in mm	Gitterkonstante
Wo $L \alpha_1$ 002—222	52,00	4,036 \AA.-E.
Wo $L \alpha_1$ 002—004	74,45	4,035 \AA.-E.

1) Naturwissenschaften Heft 16. S. 371 u. 372. 1922.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine metallene Coolidgeöhre konstruiert, die sich von den gebräuchlichen dadurch unterscheidet, daß Kathode und Antikathode mit Quecksilberschliffen und das Fenster mit einer besonders konstruierten Gummiringdichtung abgedichtet sind. Die Röhre zeigte sich auch bei größeren Belastungen ohne Verwendung eines besonderen Gleichrichters und ohne Ausfrieren des Quecksilberdampfes von größter Betriebssicherheit.

2. Die von Seemann und Bohlin angegebene Methode für Kristallpulveraufnahmen wurde durch Konstruktion einer neuartigen Kassette, die ein sehr genaues Justieren von Spalt, Kristallpulver und Film gestattet, wesentlich verbessert. Es ließen sich mit dieser Kassette Aufnahmen herstellen, die einen Linienabstand von 100 mm mit $\frac{1}{20}$ mm Genauigkeit ausmeßbar machten. Dies ergibt für die zu ermittelnde Gitterkonstante eine Genauigkeit von 0,05%.

3. Bei der Konstruktion von Röhre und Kassette wurde größter Wert auf die beste Ausnutzung der Strahlungsintensität gelegt. Hierdurch wurde die Belichtungszeit bei 45 KV. Röhrenspannung auf 90—100 Milliampere-Minuten reduziert. Dies ergibt die Möglichkeit, auch bei Verwendung eines Induktoriums mit rotierendem Quecksilberunterbrecher in kurzer Zeit gute Aufnahmen zu erzielen.

4. Es wurde beim Bau der gesamten Apparatur größter Wert auf einfache und billige Herstellung gelegt; infolgedessen dürfte jedes Institut in der Lage sein, sich eine derartige Apparatur selbst herzustellen.

5. Die Prüfung dieser Apparatur erfolgte an Hand von Aluminiumaufnahmen mit Eisen- und Kupfer-K-Strahlung, sowie mit Wolfram-L-Strahlung. Die Gitterkonstante des Aluminiums wurde hierbei zu $4,036 \pm 0,002$ Å.-E. bestimmt. Die Wellenlängendifferenz des Kupfer-K _{α} -Dubletts ergab sich zu $0,00385 \pm 0,00005$ Å.-E. Über die Brauchbarkeit der Seemann und Bohlinschen Anordnung ist zu sagen, daß dieselbe infolge ihrer sehr kurzen Belichtungszeiten (etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ der Zeit, die bei gleicher Röhrenbelastung zu einer Debye-Scherrer-Aufnahme gebraucht wird) und ihres hohen Auflösungsvermögens in sehr vielen Fällen der Debye-Scherrer-Anordnung überlegen ist. Ihr Nachteil ist der, daß nur ein

Ausschnitt des Spektrums erhalten wird. Dies kann sich besonders bei Linien mit niedrigen Indizes bemerkbar machen und in manchen Fällen der Ermittlung der Struktur Schwierigkeiten in den Weg legen. Es dürfte freilich auch in diesen Fällen ratsam sein, neben der Debye-Scherrerschen Anordnung noch die Bohlinsche zu verwenden, da ja für die Bestimmung der Gitterkonstanten neben der Vollzähligkeit der Linien auch die Ausmeßgenauigkeit der Filme von größter Bedeutung ist. Das wichtigste Anwendungsgebiet der Bohlinschen Methode wird natürlich immer dort liegen, wo es auf eine möglichst exakte Bestimmung des Zahlwertes der Gitterkonstanten ankommt, wie z. B. bei der Untersuchung von Metallen und ihren Legierungen.

Eine Anwendung der Apparatur in dieser Richtung wird in der nachstehenden Abhandlung gebracht.

Jena, Physikalisches Institut der Universität,
31. Dezember 1924.

(Eingegangen 4. Januar 1925.)

**3. Röntgenspektroskopische Untersuchung
einiger Metallegierungen mittels der Methode
von Seemann-Bohlin;
von H. Lange.**

(Aus der Jenaer Dissertation.)

(Hierzu Tafel VII.)

Einleitung.

In dem Folgenden werden kurz die Resultate behandelt, die sich bei der Untersuchung einiger Metallegierungen mit der in der vorstehenden Arbeit angegebenen Röntgenapparatur ergaben.

Bei der Untersuchung von Metallen und ihren Legierungen mit Röntgenstrahlen handelt es sich meist um die Verfolgung von Mischkristallbildungen, deren Komponenten entweder reine Metalle oder chemische Verbindungen verschiedener Metalle untereinander sind. Nun sind alle derartigen Vorgänge meist sehr komplizierter Natur, und in vielen Fällen daher recht undurchsichtig. Alleinige Untersuchung der Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen führt hier nur in den seltensten Fällen zum Ziel, es sind daher auch immer die übrigen Methoden der Metallforschung heranzuziehen. Die Bedeutung der Röntgenogramme liegt dabei darin, daß sie uns Anschauungen, die auf andere Weise gewonnen wurden, experimentell bestätigen können und event. bei verschiedenen sich widersprechenden Theorien eine experimentelle Klärung der Frage gestatten.

Schon in dem einfachsten Fall der Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe zwischen zwei metallischen Komponenten ist es zur Erzielung richtiger Resultate immer ratsam, das Zustandsdiagramm dieser Mischkristallreihe zu berücksichtigen. Es ergibt sich aus ihm, daß wir es bei einer Legierung zweier Metalle, die eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, nur in sehr seltenen Fällen mit homogenen Kristalliten zu tun haben; in der Regel werden vielmehr Schichtkristallite vor-

handen sein, deren Kern reicher an der einen Komponente ist, als ihren peripheren Schichten.¹⁾

Hierdurch können Fehler entstehen, die im nächsten Abschnitt besprochen werden.

I. Systematisches zur Untersuchung lückenloser Mischkristallreihen nach der Seemann-Bohlinschen Methode.

a) Meßfehler subjektiver Natur.

Es ist bekannt, daß das Auge bei der Ausmessung photographischer Platten und Filme als größte Schwärzung immer eine Stelle des größten Schwärzungsgradienten empfindet. Um zu prüfen, ob hierdurch Meßfehler entstehen können, wurden die bei der Ausmessung der Photometerkurven in der vorhergehenden Arbeit ausphotometrierten Aluminiumfilme nach der Kirchnerschen Methode ausgemessen. Für die Abstände zweier Linien voneinander wurden hierbei genau dieselben Werte erhalten, wie bei der direkten subjektiven Ausmessung der Filme selbst, wobei die Ausmessung der Photometerkurven etwas geringere Abweichungen vom Mittelwert ergab. Dies ist ein Beweis dafür, daß die subjektiven Meßfehler bei der direkten Ausmessung eines Filmes innerhalb der Fehlergrenzen selbst liegen, und deshalb nicht in Betracht kommen.

b) Einfluß der Spaltbreite auf die Aufnahmen.

Für die Seemann-Bohlinsche Methode ist die unsymmetrische Intensitätsverteilung der Schwärzung innerhalb der Linien charakteristisch. Kommt man vom Spalt her zu den Linien, so steigt die Intensität der Linie zunächst langsam bis zum Maximum an, um dann rasch abzufallen. Um dies deutlich zu machen wurden mehrere mit der Netzebene 222 des Aluminiums erzeugte Linien mit 20 facher Vergrößerung ausphotometriert. Diese Unsymmetrie der Linie ist am besten an der Fig. 1 der Tafel VII zu sehen, diese Linie wurde bei einer Spaltbreite von etwa $\frac{1}{20}$ mm mit Wolfram-L-Strahlung hergestellt. Im Gegensatz zu den mit Kupferstrahlung gewonnenen Linien ist sie infolge des größeren Dublett Abstandes nicht durch das Auftreten der Dublettlinien in ihrer normalen Ausbildung gestört.

1) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. Leipzig, Leop. Voss.
Annalen der Physik. IV. Folge. 76. 31

Wie nun aus der Textfigur 3 der vorhergehenden Arbeit hervorgeht, kann man die photographierten Linien als ein Bild des Spaltes ansehen. Benutzen wir also einen breiten Spalt, so können wir die so entstehenden photographierten Linien als eine Überlagerung vieler einzelner Elementarlinien ansehen, von denen jede etwas gegen die vorhergehende verschoben ist. Die Breite der ganzen photographierten Linie entspricht der Spaltbreite.

Bei dieser Überlagerung tritt aber infolge der unsymmetrischen Intensitätsverteilung in den Elementarlinien die Erscheinung auf, daß das Intensitätsmaximum der so entstehen-

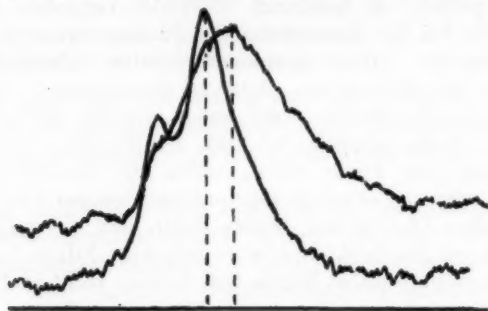


Fig. 1.

den photographierten Linie nicht mehr an der Stelle liegt, die der Spaltmitte entspricht, sondern nach der Seite des allmählichen Intensitätsanstieges, also in der Richtung auf den Spalt zu, verschoben ist. Um dies zu zeigen, wurden zwei mit Kupferstrahlung an der Netzebene 222 des Aluminiums erzeugte Linien mit 20 facher Vergrößerung ausphotometriert. Die erste Linie entspricht einer Spaltbreite von $\frac{1}{20}$ mm, sie wurde bereits in der Tafel VI zur vorhergehenden Arbeit Fig. 7, wiedergegeben; die zweite entspricht einer Spaltbreite von $\frac{1}{5}$ mm und ist in der Tafel VII, Fig. 2 abgebildet. Zum Vergleich sind in der obenstehenden Fig. 1 beide Kurven so eingezeichnet, daß in beiden die Punkte des raschesten Intensitätsanstieges sich entsprechen. Man sieht deutlich, daß das Intensitätsmaximum der mit einer Spaltbreite von $\frac{1}{5}$ mm hergestellten Linie genau um die Spaltbreite gegenüber der ersten Linie verschoben ist. Die Spaltbreite ist in der Figur durch zwei

gestrichelte Linien wiedergegeben. Da diese Verschiebung in der Richtung auf den Spalt zu erfolgt, erhält man durch sie zu kleine Glanzwinkel und damit zu große Gitterkonstanten. Der Meßfehler ist bei den Photogrammen in der Größenanordnung der Spaltbreite. Um ihm zu entgehen, werden am besten enge Spalte (unter $\frac{1}{20}$ mm) verwandt.

c) Einfluß inhomogener Mischkristalle.

Einen ähnlichen Fehler erhalten wir bei inhomogenen Schichtkristallen, wie sie immer bei Legierungen auftreten. Diese werden ja bei der röntgenographischen Untersuchung wie eine Mischung von Kristallen wirken, deren Gitterkonstante innerhalb eines gewissen Bereiches variiert. Nehmen wir zunächst an, daß innerhalb dieses Bereiches keine Gitterkonstante bevorzugt ist, so setzen sich die von einem solchen Material erhaltenen Linien genau so wie unter b) aus vielen einzelnen zusammen, von denen jede etwas gegenüber der vorhergehenden verschoben ist. Wir werden hier also genau denselben Fehler wie dort erhalten; das Maximum der Intensität unserer Linien wird nicht mehr der mittleren Zusammensetzung der Mischkristalle entsprechen, sondern denjenigen Kristalliten des Bereiches, die die größte Gitterkonstante besitzen.

d) Einfluß bevorzugter Kristallbildung.

Die unter c) gemachte Annahme, daß bei den inhomogenen Schichtkristallen einer Legierung keine Gitterkonstante bevorzugt ist, wird jedoch im allgemeinen auch nicht zutreffen. Um dies zu sehen, muß man sich fragen, ob es innerhalb des Zusammensetzungsbereiches unserer Mischkristalle eine bestimmte Zusammensetzung gibt, die besonders häufig und also „bevorzugt“ ist, oder nicht, und ob diese „bevorzugte“ Zusammensetzung mit dem Prozentgehalt der Legierung, also der „mittleren“ Zusammensetzung zusammenfällt. Aus dem Vorgang der Kristallisation, und daraus, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung abhängig ist, folgt nun mit großer Wahrscheinlichkeit, daß bei jeder Legierung solche „bevorzugte“ Kristallbildung stattfindet. Die Zusammensetzung dieser „bevorzugten“ Kristalle wird aber im allgemeinen nicht mit der „mittleren“ Zusammensetzung der Legierung übereinstimmen. In unseren Röntgenogrammen

werden wir aber die größte Schwärzung an den Stellen erhalten, die der Gitterkonstante dieser „bevorzugten“ Kristallite entspricht.

Infolge des sehr komplizierten Vorganges der Kristallisation scheint es kaum möglich zu sein, aus der „mittleren“ Zusammensetzung der Legierung die Zusammensetzung der „bevorzugten“ Kristallite zu erhalten und umgekehrt. Im allgemeinen dürften die Abweichungen nur gering sein. Erwägungen an Hand des Zustandsdiagrammes, wie auch die Resultate der Röntgenanalyse, machen es wahrscheinlich, daß wir, infolge dieser „bevorzugten“ Kristallite bei unseren Untersuchungen für die Gitterkonstanten der Legierungen Werte erhalten, die in der Richtung der Gitterkonstanten derjenigen Komponente verschoben sind, die den höheren Schmelzpunkt besitzt.

Eine Vermeidung der unter c) und d) angeführten Fehler dürfte kaum möglich sein. Um sie möglichst gering zu halten, ist es unbedingt erforderlich, die zu untersuchenden Legierungen lange Zeit bei einer Temperatur zu tempern, die sehr nahe am Schmelzpunkt der Legierungen liegt. In diesem Fall tritt durch Diffusion eine Homogenisierung des Materials ein. Ob jedoch auf diese Weise eine vollständige Homogenisierung erreichbar ist, ist sehr zweifelhaft.

II. Die Untersuchung einiger lückenloser Mischkristallreihen.

a) Die Mischkristallreihe Kupfer-Gold.

Kupfer-Gold sind im flüssigen und festen Zustand in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Das in Fig. 2 wiedergegebene Diagramm (nach Tammann) besitzt ein ausgesprochenes Minimum. Infolge dieses Minimums sind die Legierungen von 0—82 Proz. Au in den Kernen ihrer Kristallite kupferreicher als in ihren Randschichten, während bei den Legierungen von 82—100 Proz. Au die Kerne goldreicher als die Randschichten sind. Die Schichtkristalle können nur durch längeres Erhitzen auf die entsprechende Temperatur homogenisiert werden.

Hieraus folgt, daß wir mit Ausnahme der Legierung von 82 Proz. Au im allgemeinen keine scharfen Linien erwarten dürfen. Die Aufnahmen wurden mit Eisen-K- und Wolfram-L-Strahlung ausgeführt, und ergaben die Resultate der folgen-

den Tabelle 1, in die zum Vergleich die Kirchnerschen Werte mit aufgenommen sind. Die Genauigkeit dieser Aufnahmen kann mit der der Probeaufnahmen der vorhergehenden Arbeit nicht gleichgestellt werden, da die Linien zweifellos eine Verwaschung zeigten. Es konnte in keinem Falle die Auflösung des Eisen- K_α -Dubletts erreicht werden, auch bei Aufnahmen mit

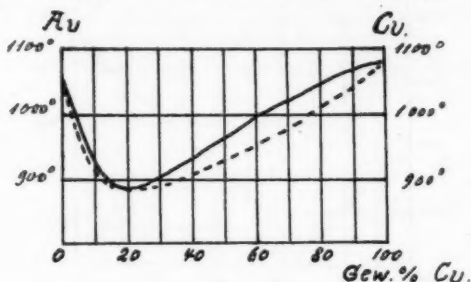


Fig. 2.

Kupferstrahlung wurde keine Trennung des Kupfer- K_α -Dubletts erzielt. Die verschiedenen Auswertungen gaben Abweichungen von 0,005 Å.-E. vom Mittelwert.

Tabelle 1.

Gew.-Proz. Cu	0	2	4,9	9,5	50	70	100
Lange . . .	4,070	4,053	4,023	3,971	3,729	3,681	3,607 Å.-E.
Kirchner . .	4,067	4,045	4,028	3,984	3,745	3,674	3,615 Å.-E.

Die Resultate sind eine gute Bestätigung der Kirchnerschen Werte. Das Vegardsche Additionsgesetz¹⁾ ist also sicher erfüllt. Die Abweichungen nach der Seite der größeren Gitterkonstanten treten ebenfalls auf, sind jedoch geringer als bei Kirchner. Die größte Abweichung ist vom Betrag 0,018 Å.-E. Dies geht deutlich aus der Fig. 3 hervor, die die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Molprozentgehalt Au zeigt. Zum Vergleich sind die Kirchnerschen Werte mit eingetragen. In der Figur ist der Wert von 82 Gew.-Proz. Au durch eine gestrichelte Linie kenntlich gemacht. Rechts von dieser Linie ist Gold die Komponente mit höherem Schmelzpunkt, links Kupfer. Da die Abweichungen alle in der Richtung

1) L. Vegard, Zeitschr. f. Phys. 5. (1) S. 21. 1921.

nach der größeren Gitterkonstante gehen und außerdem rechts von der gestrichelten Linie, wo Gold das Metall mit höherem Schmelzpunkt ist, größer sind, als links dieser Linie, so ist ihre Begründung wohl nur in der Inhomogenität des Materials zu suchen.

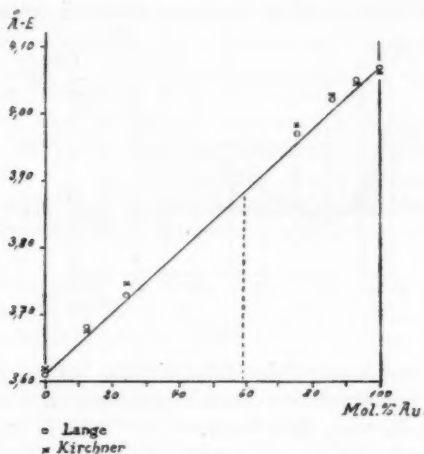


Fig. 3.

Infolge der Inhomogenität von Mischkristallen, die bei gewöhnlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten entstehen, dürfte es auch schwer fallen, das spezifische Gewicht einer Legierung mittels Röntgenstrahlen festzustellen; jedenfalls ist es vorher immer notwendig, die Homogenität des Materials genau nachzuweisen.

b) Die Mischkristallreihe Kupfer-Nickel.

Das Zustandsdiagramm dieser Reihe geht aus der Fig. 4 hervor. Die Kurven für Beginn und Ende der Kristallisation zeigen kein Minimum oder Maximum. Die Kristallite werden also im allgemeinen einen nickelreichen Kern und eine kupferreiche äußere Hülle besitzen. Diese Inhomogenität wird erst nach längerem Erhitzen auf die entsprechende Temperatur verschwinden.

Die im Diagramm rechts unten eingezeichneten Kurven entsprechen dem Verlust und der Wiederkehr des Magnetismus.

Diese Eigenschaftsänderung ist wahrscheinlich mit einer Änderung des Gitters verbunden.¹⁾ Bis jetzt wurden hier nur Legierungen untersucht, die außerhalb dieses Gebietes liegen, doch sollen die Untersuchungen auch auf dieses Gebiet ausgedehnt werden.

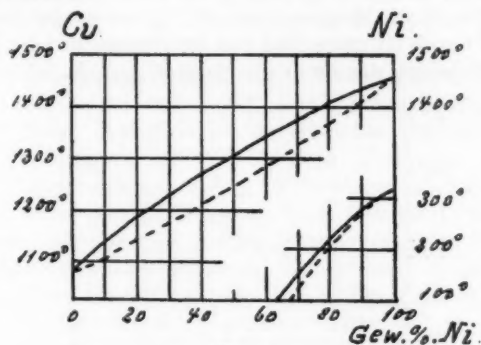


Fig. 4.

Die Aufnahmen wurden mit Kupferstrahlung ausgeführt, zu der auf einzelnen Filmen infolge einer Bestäubung des Fensters während der vorhergehenden Benutzung der Röhre mit Eisenantikathode, Eisenstrahlung und infolge der Bestäubung der Antikathode vom Glühfaden, Wolframstrahlung hinzutrat. Die erhaltenen Werte sind aus der folgenden Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2.

Netzebene und Strahlung	0	75	80	100% Cu
W _o $L\alpha_1$ 111	—	—	—	3,610 Å.-E.
Cu $K\alpha_1$ 111	3,514	3,580	3,583	3,604
Fe $K\alpha_1$ 111	3,516	3,579	—	—
W _o $L\alpha_1$ 002	—	—	—	3,609
Cu $K\alpha_1$ 002	3,521	3,579	3,580	3,603
Fe $K\alpha_1$ 002	3,521	—	—	—
Cu $K\alpha_1$ 113	3,518	3,580	3,582	3,608
Cu $K\alpha_1$ 222	—	3,576	3,578	3,608
Mittelwerte:	3,518	3,579	3,581	3,607 Å.-E.

1) Vgl. jedoch die während der Drucklegung dieser Arbeit erschienenen Diss. von Hrn. A. Sacklowski, Greifswald 1924: „Röntgenographische

Die bei den Golduntersuchungen gefundene Gitterkonstante des Kupfers wird zunächst durch die Untersuchung mit Kupfer und Wolframstrahlung bestätigt.

Das Vegardsche Gesetz ist hier ebenfalls gut erfüllt. Um dies zu zeigen, ist in Fig. 5 die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Molprozentgehalt Cu wiedergegeben. Die Figur gibt auch ein gutes Bild von der Genauigkeit der Methode, da ein Teilstrich der Ordinate gleich $\frac{1}{100}$ Å.-E. ist.

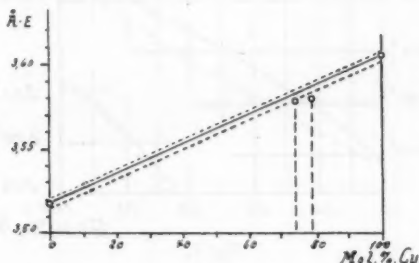


Fig. 5.

Bei den für die Legierungen gemessenen Werten ist eine Abweichung in der Richtung kleinerer Gitterkonstanten zu bemerken, von der sich jedoch nicht mehr mit Sicherheit sagen läßt, ob sie bereits außerhalb der Meßgenauigkeit liegt oder nicht. Um ein Bild von der Meßgenauigkeit zu geben, sind die gemessenen extremsten Werte für Ni und Cu ebenfalls eingetragen und durch gestrichelte Linien miteinander verbunden. Eine Abweichung in der Richtung kleinerer Gitterkonstanten ließe sich wohl nur dadurch erklären, daß der Schmelzpunkt des Nickels, das die kleinere Gitterkonstante besitzt, höher liegt als der des Kupfers (vgl. S. 480).

Die Linien dieser Aufnahmen waren entschieden schärfer ausgebildet als die der Goldkupferaufnahmen. In der Tafel VII, Fig. 3 sind einige dieser Legierungsaufnahmen abgebildet.

Untersuchungen einiger Metalle und Legierungen“, in der ebenfalls diese Mischkristallreihe untersucht wird, und in dieser Gegend keine sprunghafte Änderung des Gitters oder der Gitterkonstanten festgestellt werden konnte.

III. Der Vergütungsverfahren des Duraluminiums.

a) Die Eigenschaften des Duraluminiums.

Das Duraluminium gehört zu der Klasse der sog. vergütbaren Legierungen. Dies bedeutet, daß es nach einer bestimmten Wärmebehandlung seine Festigkeitseigenschaften bei gewöhnlichen Temperaturen im Verlauf einer gewissen Zeit erheblich ändern kann.

Es ist eine Aluminiumlegierung mit etwa 3,5 Proz. Kupfer, 0,5 Proz. Magnesium und event. einem geringen Zusatz von Mangan. Seine Festigkeit im unvergüteten Zustand beträgt ungefähr 16 kg/qmm bei etwa 15 Proz. Dehnung. Wird es auf eine Temperatur von $500 \pm 10^\circ \text{C}$ erhitzt, so zeigt es unmittelbar nach diesem Vorgang eine Festigkeit von etwa 18 kg/qmm. Bereits nach einigen Stunden ist diese Festigkeit jedoch schon erheblich gestiegen, bis sie nach einigen Tagen den Betrag von etwa 40 kg/qmm erreicht hat, ohne daß hierbei die Dehnung sich wesentlich geändert hätte.

Das Material verliert seine Vergütung wieder, wenn es auf eine Temperatur von etwa 350°C gebracht wird. Es gewinnt sie auch nicht wieder, wenn es nach dieser Behandlung bei Zimmertemperatur gelagert wird. Zur Wiedergewinnung der Vergütung ist eine abermalige Erwärmung auf 500°C und darauffolgende rasche Abkühlung notwendig.

Wird es von einer Temperatur von 500°C langsam abgekühlt, so tritt der Vergütungsverfahren ebenfalls nicht auf.

b) Die bisherigen Erklärungen für diesen Vorgang.

Zurzeit existieren im wesentlichen zwei sich widersprechende Theorien über diesen Vergütungsverfahren. Die eine stammt von S. Konno¹⁾, die andere von den Herren W. Fränkel und E. Scheuer.²⁾ Ich will hier auf eine Besprechung dieser Theorien verzichten, und nur kurz die Erklärung geben, die jede für diesen Vergütungsverfahren hat.

Nach Konno beruht der Vergütungsverfahren auf einer Wechselwirkung zweier chemischen Verbindungen, des Mg_2Si und des Al_2Cu mit dem Aluminium. Im Aluminium ist immer

1) S. Konno, Science Reports of the Tohoku Imp. University, Vol. XI. No. 4.

2) W. Fraenkel u. E. Scheuer, Das Duraluminiumproblem, die Naturwissenschaften, 13. Jahrg. Heft 8. S. 145. 1924.

eine so große Menge Silicium enthalten, daß sich die sehr stabile Verbindung Mg_2Si bilden kann. Die Löslichkeit dieser Verbindung im Aluminium scheint nun bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein zu sein und wächst bei Erhöhung der Temperatur stark an. Konno nennt eine Lösung von Al_2Cu in Al , die Mg_2Si in aufgelöster Form enthält, den γ -Zustand. Ist Mg_2Si dagegen nur als Mischung und nicht als Mischkristall enthalten, so spricht er vom α -Zustand. Außerdem nimmt er einen ebenfalls sehr harten Zwischenzustand β an.

Findet nun eine langsame Abkühlung des Materials statt, so geht aus dem γ -Zustand zuerst der β -Zustand hervor, und erst bei tieferen Temperaturen erfolgt dann die Entmischung zum α -Zustand. Da die Temperaturänderung jedoch langsam erfolgt, so ist diese Entmischung eine vollständige.

Erfolgt dagegen eine sehr rasche Abkühlung, so ändert sich selbst der γ -Zustand nur teilweise in den β -Zustand, und wir erhalten bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischung dieser beiden Zustände. Bei dieser Temperatur ist jedoch der γ -Zustand instabil und ändert sich deshalb in den β -Zustand um, während der β -Zustand metastabil ist, und sich deshalb nicht mehr ändern kann. Somit ist die Vergütung durch die Erhaltung des β -Zustandes in metastabiler Form bedingt.

Wird das vergütete Material jedoch auf die Temperatur von $350^\circ C$ gebracht, so hat der β -Zustand die Möglichkeit, sich zu zersetzen und die Vergütung geht verloren.

Im Gegensatz hierzu nehmen Fraenkel und Scheuer an, daß die Vergütung durch einen chemischen Vorgang bedingt ist, der unter Bildung eines Mischkristalls verläuft. Sie führt zu einem stabilen Zustand, der das Produkt dieser Reaktion in Form einer festen Lösung (eines Mischkristalls) enthält; der Verlust der Vergütung bei einer Erwärmung auf $350^\circ C$ soll eine Folge der Zersetzung des Reaktionsproduktes bei dieser Temperatur sein.

c) Die röntgenographische Untersuchung dieses Vorganges.

Wir haben hier zunächst die systematische Frage, wie sich diese Vorgänge in einem Röntgenogramm erkennen lassen, und erhalten hierauf folgende Antwort:

a) Im Falle der Theorie von Konno:

1. Im unvergüteten Zustand werden wir ein einheitliches Gitter erhalten, das von dem des Aluminiums kaum zu unter-

scheiden sein wird. Die nicht gelösten und nur in Mischungen vorhandenen Zusätze sollten hier wohl ein eigenes Gitter haben, dies dürfte aber infolge der geringen Menge dieser Zusätze kaum in Erscheinung treten.

2. Im vergüteten Zustand ist das Auftreten eines neuen Gitters zu erwarten, das dem β -Zustand des Aluminiums entspricht. Es ist möglich, daß außer den Kristallen dieses Zustandes noch solche des α -Zustandes vorhanden sind. Wir werden dann sowohl die Linien des α -Gitters, wie auch die des β -Gitters erhalten.

3. Unmittelbar nach der Erwärmung auf 500°C und darauffolgendem Abschrecken werden außer den Linien des Falles 2 noch Linien des γ -Gitters zu erwarten sein.

b) Im Falle der Theorie von Fraenkel und Scheuer:

1. Im unvergüteten Zustand wird sich aus denselben Gründen wie bei der Konnoschen Theorie nur ein Gitter zeigen. Dieses wird sich vom Aluminiumgitter kaum unterscheiden.

2. Bei vergütetem Material wird ich im Gegensatz zur Konnoschen Theorie ebenfalls nur ein Gitter zeigen. Hier sind ja alle Komponenten in festen Lösungen vorhanden. Es ist anzunehmen, daß dieses Gitter bei der hier vorliegenden Auflösung noch von dem des Falles 1 zu unterscheiden sein wird, da die Gitterunterschiede zwischen Aluminium und Kupfer beträchtliche sind, und ein Zusatz von 3,5 Proz. Cu im Mischkristall wohl noch eine deutliche Verschiebung der Linien ergibt.

3. Unmittelbar nach dem Erhitzen auf 500°C werden wir ebenfalls nur ein einziges Gitter erhalten. Da während des Vergütungsvorganges eine Ausdehnung des Materials wohl stattfindet, diese aber beträchtlich kleiner ist, als diejenige, die beim entsprechenden Vorgang des Stahles eintritt, so dürfte zwischen den Fällen 2 und 3 kaum zu unterscheiden sein. In beiden Fällen sind ja dieselben Materialien im Aluminium in fester Lösung enthalten, und der Unterschied besteht nur in der Form der chemischen Verbindung, die diese Materialien unter sich selbst eingegangen sind.

Um eine Lösung dieses Problems herbeizuführen, wurden mehrere Stücke Duraluminiumblech von 0,8 mm Stärke, die von der Firma Zeiss bezogen waren und von den Dürener

Metallwerken stammten, mit der beschriebenen Apparatur untersucht.

Die Wärmebehandlung der Blechstücke erfolgte getrennt voneinander, von jedem Stück wurden drei Aufnahmen durchgeführt. Eine nach einer einstündigen Erhitzung auf 350°C und darauffolgendem Abschrecken in Wasser, eine zweite sofort nach der Erhitzung auf 500°C und darauffolgendem Abschrecken in Wasser, und endlich eine dritte nach zweiwöchentlichem Lagern der so vergüteten Stücke. Die Wärmebehandlung selbst erfolgte in einem elektrischen Ofen, die Temperatur wurde hierbei auf $\pm 5^{\circ}\text{C}$ eingehalten. Es wurde jedesmal eine Stunde erhitzt. Das Material fiel nach dem Erhitzen aus dem Ofen in ein unmittelbar darunter gestelltes Wasserbecken. Nach dem Abschrecken wurde das Material mit Schmirgelleinwand und durch Abreiben mit trockner Watte gründlich gereinigt und poliert.

Sämtliche Aufnahmen zeigen zunächst ein einheitliches Hauptgitter; die Lage der Linien stimmt innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen mit der der Aluminiumlinien überein. Die Intensitäten der Linien sind jedoch vollständig geändert; die Linien 111, 002, 113 sind auf allen Aufnahmen sehr kräftig, und es zeigte sich kein Unterschied der Walzrichtung bei den Aufnahmen. Dies war auch der Fall, wenn das Material keinerlei Wärmebehandlung unterzogen wurde. Die infolge des Walzens entstehende Faserstruktur des Duraluminiums muß also eine andere sein als die des Aluminiums (vgl. Taf. VI, 1–4).

War das Material nicht vergütet, so zeigten die Aufnahmen nur ein Gitter an. Außer den Linien dieses Gitters konnten keine anderen bemerkt werden.

Unmittelbar nach dem Abschrecken von 500°C auf Zimmertemperatur zeigten sich links von den Linien, in der Richtung auf den Spalt zu kräftige Flecken; außerdem glaubte man bei einzelnen Linien zwischen diesen Flecken und den ursprünglichen Linien Anzeichen neuer Linien zu bemerken.

Mit dem Lagern änderte sich der Charakter des Bildes dahin, daß die Flecken in größerer Anzahl auftraten, und sich zu neuen Linien zusammenschlossen. Die Anzeichen von schwachen Linien zwischen ihnen und den alten waren nicht mehr erkennbar.

Dies Ergebnis kann als eine Bestätigung der Konnoschen Theorie angesehen werden, wenn wir annehmen, daß die Hauptlinien vom Gitter, die unmittelbar nach dem Abschrecken sich schwach zeigenden Linien vom γ -Gitter, und die Flecken, die sich später zur Linie schließen vom β -Gitter herrühren.

Da das Entstehen von Linien links von den alten auf eine Vergrößerung der Gitterkonstanten schließen läßt, so wird hierdurch auch die Ausdehnung des Materials bei der Vergütung erklärt. Hiernach wäre also das vergütete Duraluminium als eine Mischung des α - und β -Zustandes anzusehen, während das unvergütete allein dem α -Zustand entspricht.

Es kommt noch die Frage in Betracht, ob nicht ähnliche Erscheinungen durch Spannungen im Material hervorgerufen werden können. Solche wurden in der Tat bei direkter Durchleuchtung von gewalzten Metallfolien von H. Mark¹⁾ und K. Weißenberg erhalten. Diese Erscheinungen waren aber einmal von ganz anderer Größenordnung, zweitens waren sie nicht durch Erwärmung, sondern durch Bearbeitung des Materials erhalten. Sie waren außerdem nicht reproduzierbar. Die hier beim Duraluminium auftretenden Erscheinungen blieben außerdem streng auf die linke Seite der Linien beschränkt. Dieses und die Tatsache, daß eine Erwärmung auf 350° C und darauffolgendes Abschrecken gar keinen Einfluß auf das Röntgenbild hat, während die Wärmebehandlung bei 500° C eine starke Wirkung ausübt, scheint mir die Erklärung dieser Erscheinungen durch Materialspannung unmöglich zu machen. Es ist auch zu beachten, daß wir es hier mit einer fokussierenden Methode zu tun haben.

Um ein Bild dieser Erscheinungen zu geben, zeigt uns Taf. VII, 4 zunächst den Vergleich einer Duraluminiumaufnahme, bei der das Material keiner Wärmebehandlung unterzogen worden war, mit zwei Aluminiumaufnahmen. Auf einer Reproduktion gelang es nicht, die Feinheiten der Filme wiederzugeben. Sie sind deshalb als Skizze in Fig. 6 wiedergegeben. Falls Interesse für die Aufnahmen selbst da ist, wird das physikalische Institut Jena gerne auf Wunsch Kopien der Filme zur Verfügung stellen.

1) H. Mark u. K. Weißenberg, Ztschr. f. Phys. 14. S. 328. 1923.

Da die Lage der neuen Linien sicher von den Zusätzen von Kupfer, Magnesium und Mangan zum Aluminium anhängig ist, und da eine genaue Analyse des Materials nicht vorliegt, wurde nur das Hauptgitter genau berechnet, um festzustellen,



a). unvergütet

b). unmittelbar
nach der Vergütung

c). Vergütet.

Fig. 6.

daß es mit dem Aluminiumgitter übereinstimmt. Die Berechnung der Nebengitter hätte ja nur dann einen Sinn, wenn eine genaue Analyse des Materials vorliegen würde.

Zusammenfassung des zweiten Teiles.

1. Es wurden die Fehlerquellen, die bei der Untersuchung von Mischkristallen mit der Bohlinschen Methode auftreten können, einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

2. Im Anschluß an die Kirchnerschen Resultate wurde eine abermalige Untersuchung der Gold-Kupfer-Legierungen durchgeführt. Die Abweichungen vom Vegardschen Gesetz zeigten sich geringer als bei Kirchner (Maximal 0,45 Proz. der Gitterkonstanten) und sind wohl nur auf die Inhomogenität des Materials zurückzuführen.

3. Die Untersuchung einiger Kupfer-Nickel-Legierungen ergab ebenfalls die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes. Abweichungen, die eben an der Fehlergrenze liegen, im Betrag von 0,2 Proz. der Gitterkonstanten sind hier sicher nur auf die Inhomogenität des Materials zurückführbar.

4. Zum Schluß wurde noch die Struktur von vergütetem und unvergütetem Duraluminium untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß bei dem vergüteten Material ein neues Gitter erscheint, dessen Gitterkonstante eine Kleinigkeit größer ist als die des unvergüteten Materials. Hierdurch wird die geringe Ausdehnung des Duraluminiums bei der Vergütung erklärt, und die Konnosche Theorie des Vergütungsvorganges bestätigt, nach der sich die Vergütung ganz analog zu den Vorgängen bei C-reichen Stählen vollzieht. Eine Erklärung des neu auftretenden Gitters an Hand der Theorie von Fraenkel und Scheuer scheint dagegen unmöglich zu sein.

Nachtrag.

Während der Drucklegung dieser Arbeit erschienen zwei Abhandlungen, auf die ich hier kurz hinzuweisen habe. Einmal die Greifswalder Dissertation von Hrn. Alfred Sacklowski 1924, mit dem Titel: Röntgenographische Strukturuntersuchungen einiger Metalle und Legierungen. Hr. Sacklowski untersucht unter anderem ebenfalls die Kupfer-Nickel-Legierungen mit Hilfe der Bohlinschen Methode, die er jedoch noch in der ursprünglichen Form benutzt. Auch er beweist für diese Reihe die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes. Während er jedoch für Kupfer ungefähr denselben Wert der Gitterkonstanten erhält (3,61 Å.-E. gegenüber 3,607 hier), erhält er für Nickel die Gitterkonstante 3,54, die gegenüber dem hier gefundenen Wert 3,518 zu groß ist. Infolge der größeren Meßgenauigkeit, die die hier benutzte Kassette zweifellos hat, dürfte der Wert 3,518 der richtige sein. Dies wird durch die Arbeit von Hrn. Dr. Wever: Zur Physik des technischen Eisens¹⁾, bestätigt. Hr. Wever bestimmt dort die Gitterkonstante des Nickels an Hand eines besonderen Aufnahmeverfahrens mit der Debye-Scherrerschen Kassette, indem er Drähte aus Reinnickel mit einer dünnen Steinsalzschrift bzw. Steinsalzstäbchen mit einer dünnen Nickelschicht überzieht. Er findet auf diese Weise genau denselben Wert von 3,518 Å.-E. für die Gitterkonstante des Nickels, der damit gesichert sein dürfte.

1) F. Wever, Zur Physik des technischen Eisens, die Naturwissenschaften Heft 49 vom 5. 12. 1924.

Im Verlauf der Untersuchung wurde ebenfalls eine Aufnahme von Mangan hergestellt, die jedoch infolge starker Streustrahlung eine eindeutige Auswertung nicht zuließ. Setzt man jedoch infolge der regulären Spaltbarkeit des Mangans und seiner Stellung im periodischen System ein reguläres Gitter voraus, so spricht sie für ein körperzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten $a_{\text{Mn}} = 2,886 \text{ \AA.-E.}$ Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit der Dichte des Mangans. Da jedoch die Herren K. Becker und F. Ebert¹⁾ schreiben, daß Mangan sicherlich kein reguläres Gitter besitze, so dürfte hier das letzte Wort noch nicht gesprochen sein.

Die hier vorliegenden Arbeiten habe ich in den Jahren 1922–24 im physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Professor Dr. M. Wien, danke ich für die Unterstützung, die er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. Busch für die wertvollen Ratschläge zu danken, die er mir im Verlauf der Arbeit gab. Ich möchte hier auch den Firmen Basse & Selve in Altena in Westfalen und W. C. Heräus, Vakuumschmelze in Hanau für die Unterstützung herzlich danken, die sie dieser Arbeit durch die kostenlose Überlassung von Legierungen zuteil werden ließen.

Jena, Physikalisches Institut der Universität,
31. Dezember 1924.

1) K. Becker u. F. Ebert, Zeitschrift für Physik 16. S. 165. 1923.

(Eingegangen 4. Januar 1925.)

**4. Über wasserfallelektrische Trägerbildung
bei reinem Wasser und Salzlösungen
und über deren Oberflächenbeschaffenheit;
von Wilhelm Busse.**

(Aus dem Heidelberger Radiologischen Institut.¹⁾)

Seit der grundlegenden Untersuchung Hrn. Lenards²⁾ sind die elektrischen Vorgänge bei der Wasserfallwirkung mehrfach verfolgt worden. Die bis 1912 vorliegenden wasserfallelektrischen Untersuchungen werden in dem eingehenden Berichte von Hrn. A. Becker, „Über die Elektrizitätsentwicklung durch Änderung flüssiger Oberflächen in Gasen“ behandelt.³⁾

Die Erklärung der Natur der auftretenden Elektrizitätsträger stützte sich auf die anfangs von Hrn. Lenard entwickelte Auffassung einer Doppelschicht an der Grenzfläche Flüssigkeit — Gas, so daß die positive Belegung in der Flüssigkeit, die negative in der angrenzenden Luftschicht zu suchen sei. Der Trägererzeugungsprozeß bestand danach in einer plötzlichen Trennung beider Ladungen, die gebildeten Träger waren also primär als einfache oder komplexe Gas-moleküle anzusehen. Es zeigten sich jedoch später Erscheinungen, die mit der Annahme einer elektrischen Doppelschicht Flüssigkeit — Gas im Widerspruch standen. Bereits im Jahre 1910⁴⁾ kam Hr. Lenard auf Grund besonderer Beobachtungen zu der Ansicht, daß beide Belegungen der Doppelschicht aus Bestandteilen des Wassers gebildet sind und im Innern von dessen Oberflächenschicht sich befinden.

1) Gekürzte Bearbeitung der Heidelberger Diss. vom 31. Mai 1924.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. u. Chem. **46**. S. 585. 1892.

3) Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektrotechnik **9**. S. 52. 1912.

4) P. Lenard, Sitzungsberichte d. Heidelb. Akademie, mathem.-naturwissensch. Klasse, Bd. I, 18. Abh. 1910.

Gegenüber falschen Auffassungen in der Literatur¹⁾ sei darauf hingewiesen, daß Hr. Lenard dann im ganzen fünf verschiedene Nachweise dafür beibrachte, daß der Sitz der Doppelschicht in der Hauptsache ganz in der Flüssigkeit zu suchen sei²⁾:

1. Die sehr nahe Gleichheit der Oberflächenspannung.
2. Keine Erscheinungen von Reibungselektrizität zwischen Wasser und Luft.
3. Die Dielektrizitätskonstanten des Gases ohne Einfluß.
4. Das sonst unerklärbare stete Auftreten sehr großer Träger.
5. Nicht plötzliche Änderung der Oberflächengröße der Flüssigkeit elektrisch wirksam, sondern erst tangential auf die Oberfläche wirkende Kräfte, die eine Abtrennung kleinster Teilchen der Oberflächenschicht zur Folge haben, in welchem Sinn auch eine Abhängigkeit von der Zähigkeit der Flüssigkeit besteht.

Hr. Lenard führte gleichzeitig auch feinere Vorstellungen über den molekularen Aufbau der Doppelschicht ein, welche von Überlegungen über die in der äußersten Oberflächenschicht nach dem Innern zu gerichteten Molekularkräfte ausgingen. Sie haben eine Verschiebung der komplexen Moleküle nach dem Innern zu im Gefolge, die mit einem Übergang freier Elektrizität verbunden zu denken ist in der Art, daß die sich in größerer Tiefe befindenden massiveren Moleküle positive Ladung tragen. Die negative Belegung ist in der äußersten Oberflächenschicht sitzend anzunehmen.³⁾

1) A. Coehn u. Hans Neumann, Zeitschr. f. Phys. 20. S. 55. 1923, geben den Sitz *beider* Belegungen in der Flüssigkeit als „bereits mehrfach betont“ an, „z. B. von A. Coehn“. An der dort zitierten Stelle (A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie 16. S. 586. 1910), sowie auch sonst in der Literatur vor 1910 sucht man aber vergeblich irgendwelche entsprechenden Bemerkungen; nur dafür finden sich Angaben, daß bei Berührung von festen Körpern mit Flüssigkeiten *die in der Flüssigkeit befindliche Belegung* der Doppelschicht ziemlich weit ins Innere der Flüssigkeit hinein sich erstrecken müsse, was aber etwas ganz anderes ist und schon aus Quinckes alten Versuchen zu folgern war. Die von Hrn. Coehn weiter angeführten Herren Freundlich und Rona (Berl. Akad. S. 397. 1920) bringen erst 6–10 Jahre nach Hrn. Lenard einen Nachweis dafür, daß auch bei Berührung von Flüssigkeit mit Glaswänden beide Belegungen der Doppelschicht in der Flüssigkeit liegen können.

2) P. Lenard, Probleme kompl. Moleküle, II u. III, Heidelberger Akademie der Wissenschaften mathem.-naturwissenschaftl. Klasse. Abh. 28 u. 29, 1914, auch Ann. d. Phys. 47. S. 475 ff. 1915.

3) P. Lenard, a. a. O.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, unsere Kenntnis über den molekularen Aufbau der Oberfläche reinen Wassers und von Salzlösungen mittels Untersuchung der durch den Wasserfalleffekt erzeugten Träger zu erweitern.

I. Über die Größenverteilung der durch Zerstäuben destillierten Wassers erzeugten negativen und positiven Träger.

Es lag nahe, zunächst eine Frage zu entscheiden, welche sich auf die Verteilung der Trägergrößen bezieht. Hr. Aselmann hatte bekanntlich gefunden, daß die Trägerbeweglichkeiten innerhalb eines breiten Intervalles liegen, also durchaus nicht einheitlich sind. Es folgt diese Tatsache aus dem gekrümmten Verlauf der mit einem Zylinderkondensator ermittelten Kurven. Irgendwelche Besonderheiten der Trägerverteilung, die etwa in dem Kurvenverlauf hervorgetreten wären, wurden nicht wahrgenommen.

Durch mehrere kürzlich erschienene Arbeiten wird die Mengenverteilung der einzelnen Trägergrößen näher untersucht. In Anbetracht des Ergebnisses, zu dem sie gelangen, verdienen sie Beachtung. Es wird nämlich wiederholt aus zahlreichen Messungen geschlossen, daß die Mengen der einzelnen Trägergrößen nicht annähernd gleichmäßig über einen bestimmten Bereich verteilt seien, sondern daß mehrere Gruppen von unveränderlicher Größe erzeugt würden, deren jede durch eine einheitliche Wanderungsgeschwindigkeit festgelegt sei. Die Untersuchung der Trägerverteilung mit einem Zylinderkondensator, dessen axiale Elektrode mit dem Elektrometer verbunden ist, dürfte also nicht gleichmäßig gekrümmte Kurven ergeben (Abszisse: Spannung am Außenzylinder, Ordinate: Skalenteile des Elektrometersausschlags), sondern wie bei I.I. Nolan unter verschiedenem Neigungswinkel sich schneidende Geraden oder Kurven mit Höckern. Die einem Knick entsprechende Spannung legt die Trägergröße einer Gruppe fest. Alle auf verschiedene Weise erzeugten, von verschiedenen Stoffen herrührenden positiven und negativen Träger, z.B. durch Zerstäuben von Wasser, durch Sprudeln von Luft durch Alkohol und Quecksilber, durch Oxydation von Phosphor und durch radioaktive Substanzen würden immer wieder dieselben Gruppen aufweisen. Soweit es sich zunächst um die wasser-

fallelektrisch erzeugten Träger handelt, würde das Ergebnis einen wesentlichen Einfluß auf unsere Vorstellungen über die Natur dieser Wirkung haben können, und es fordert daher zur Nachprüfung auf, zumal da die vorliegenden Arbeiten¹⁾ den Bedingungen, welche an einwandfreie Beantwortung obiger Frage zu stellen sind, nicht genügen.²⁾

Im Gegensatz zu diesen Arbeiten, nach welchen deutliche Gruppenbildung vorhanden zu sein scheint, findet sich in einer Arbeit von Hrn. Blackwood³⁾, welche zur Nachprüfung obiger Ergebnisse begonnen wurde, keine Andeutung von ungleichmäßiger Trägerverteilung. Blackwood kommt zu der Ansicht, daß destilliertes Wasser keine Gruppen erzeugt. Die durch Sprühwirkung erzeugten Träger wurden im Zylinderkondensator untersucht. Stets ergaben sich gleichmäßig gekrümmte Kurvenzüge. Bei Wiederholung der Versuche Blackwoods findet P. I. Nolan⁴⁾ auch mit Doppel Elektrode Kurven mit ausgesprochener Höckerbildung, also Anordnung in Gruppen. Nach Nolan hielten sich die Träger in Blackwoods Apparat zu lange auf, so daß infolge Größenänderung die Gruppen verdeckt worden sein sollten. Zur Trägererzeugung sprudelt Luft durch Alkohol, auch Phosphor wird verwandt. Die gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten entsprechen den in früheren Fällen gefundenen. Es scheint also durch Blackwoods Arbeit die Entscheidung über die Existenz der abgestuften Träger noch nicht gefällt zu sein.

- 1) a) I. I. Nolan, „The mobilities of ions produced by spraying distilled water“. Proc. of the Royal Irish Acad. A. vol. 33. 1916. b) I. A. McClelland and P. I. Nolan, „The ions produced by bubbling air trough mercury“. Proc. of the Royal Irish Acad. A. vol. 33. 1916. c) I. I. Nolan, „The nature of the ions produced by the spraying of water“. Proc. of the Royal Soc. A. vol. 94. 1917. d) I. A. McClelland and P. I. Nolan, „The ions produced by bubbling air trough alcohol“. Proc. of the Royal Irish Acad. A. vol. 34. 1918. e) I. A. McClelland and P. I. Nolan, „The ions produced by bubbling air trough alcohol“. Proc. of the Royal Irish Acad. A. vol. 34. 1918. f) I. A. McClelland and P. I. Nolan, „The nature of the ions produced by phosphorus“. Proc. of the Royal Irish Acad. vol. 35. 1919.

2) Eingehende Kritik s. in der Dissertation.

3) Oswald Blackwood, „The existense of homogeneous groups of large ions“. The physical Review. II. Ser. Vol. 16. Nr. 2. 1920.

4) P. I. Nolan, „Evidence for the existence of homogenevus groups of large ions“. Physical Review. 18. Ser. II. S. 185. 1921.

Im folgenden soll über verfeinerte und genauere Messungen berichtet werden, welche nachweisen, daß tatsächlich keine Gruppen vorhanden sind, sondern daß die Verteilung derart ist, wie sie nach Hrn. Lenards Auffassung über die Natur des Effektes zu erwarten war. Die Träger verteilen sich gleichmäßig über ein durch den molekularen Aufbau der Doppelschicht gegebenes Größenintervall, dessen Grenzen sich experimentell festlegen lassen.

Entscheidung der Frage, ob Gruppen von Trägergrößen vorhanden sind.

Berücksichtigung des Trägeralters: Da die Größe eines Trägers sich infolge Verdampfung verringert, die auf eine bestimmte Größe entfallende Zahl von Trägern also zeitlichen Änderungen unterworfen ist, so ist die Trägerverteilung unmittelbar nach der Erzeugung nur ermittelbar, wenn das Trägeralter, d. h. die Zeit, welche verstreicht, bis die Träger von ihrem Entstehungsort zum Meßkondensator gelangen, möglichst kurz gewählt ist. Durch Messung bei verschiedenem Trägeralter läßt sich die ursprüngliche, d. h. die im Moment der Erzeugung vorhandene Trägerverteilung ermitteln. Besonderer Wert auf Erreichung kurzen Trägeralters wurde in den oben erwähnten Arbeiten meist nicht gelegt; es mag einige Sekunden betragen haben. Lediglich P. I. Nolan hat diesen Umstand berücksichtigt und günstigenfalls ein Alter von 1 Sek. erreicht. In der vorliegenden Untersuchung wurde anfangs ein mit jenem ungefähr übereinstimmendes Alter gewählt. Um aber die Möglichkeit von Verwischung etwa bestehender Gruppen auszuschließen, wurde die Messung nach weit kürzerer Zeit, bis zu 0,05 Sek. herab, ermöglicht. Bei solchem Alter ist die im Augenblick der Entstehung vorhandene Größenverteilung nicht wesentlich von der beobachteten verschieden.

Art der Trägererzeugung: Es kam darauf an, eine möglichst konstante Trägererzeugungsquelle zu benutzen. Die Sprudelwirkung wechselt sehr mit der Blasengröße, bei Tropfenfall ist völlige Konstanz schwierig zu erreichen. Der Zerstäuber aber gibt außerordentlich konstante Trägermengen. Geringste Schwankungen der zu seinem Betriebe verwandten

Druckluft wurden wegen der damit verbundenen Änderung der erzeugten Trägermengen ferngehalten.

Versuchsanordnung: Zur genauen Ermittlung der Beweglichkeit diene vor allem der von Hrn. Becker konstruierte Kondensator mit gut begrenztem, homogenem Kraftfeld.¹⁾ Für besondere Zwecke, z. B. für große Geschwindigkeiten der durchströmenden Luft, wurden entsprechend gebaute Kondensatoren verwandt.

Zu völlig einwandfreier Untersuchung diene ein in Fig. 1 wiedergegebener Zerstäuber. Zur Erzielung möglichst guter

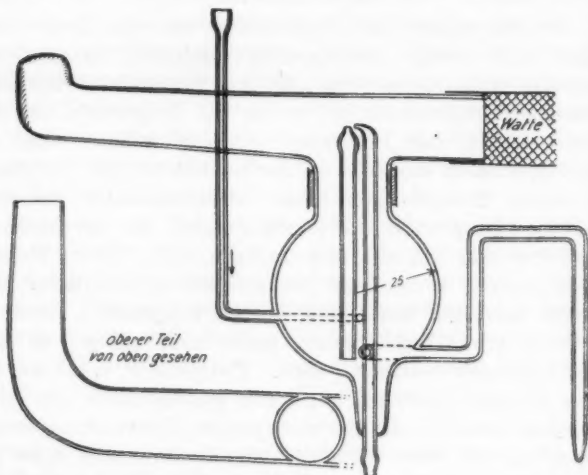


Fig. 1.

elektrischer Wirkung, welche teilweise durch die gegenseitige Stellung des Luft- und Wasserzuführungsrohres bedingt ist, wurde der wirksamste von mehreren Zerstäubern ausgewählt und mit dem Kugelgefäß umgeben. Es ist mit seitlichen Ansatzröhren zum Zu- und Ableiten der Flüssigkeit versehen, die Sprührichtung liegt in Richtung des zum Kondensator führenden Rohres zu möglichster Verkürzung des Trägeralters. Größere Tröpfchen können nicht in den Kondensator gelangen.

1) Zeitschrift für Instrumentenkunde 20. S. 258. 1909.

Die dem Fortleitungsrohr gegenüberliegende Öffnung wird mittels Wattefilters verschlossen. Der obere Teil des Gefäßes ist durch Gummiring und Messingband mit der Kugel verbunden und kann zu besonderen Zwecken, wenn der Sprühstaub frei in Zimmerluft geblasen werden soll, entfernt werden.

Die Flüssigkeit wurde, um Verunreinigungen fernzuhalten, weil z. B. das Glas lösliche Stoffe abgibt, oft erneuert, indem aus einer 7 l fassenden Flasche Wasser zuströmte, während die gleiche Menge in gegebener Zeit durch Heber fortgeführt wurde. Die Wasserhöhe im Kugelgefäß blieb stets konstant, geringe Schwankungen des Wasserstandes hatten übrigens keinen Einfluß auf die elektrische Wirkung. Nach mehrmaligem Gebrauch wurde die Wassermenge erneuert. Die Leitfähigkeit wurde vor und nach Benutzung zu $3 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹ gefunden; durch Platindraht wurde die Flüssigkeit geerdet. Die Sprühöffnung wurde durch die auf der Innenwand des Kugelgefäßes sich ausbildende Wasserhaut elektrostatisch geschützt. Eine in die Nähe gehaltene, geriebene Siegelackstange beeinflusste die elektrische Wirkung nicht; bei offenem Sprüher, nach Entfernung des oberen Teiles, diente eine Messingkappe als elektrostatischer Schutz. Die der Druckluftanlage des Instituts entnommene Luft wurde durch eine Mariottesche Flasche mit durchschnittlicher Wassersäule von 100 cm von groben Schwankungen befreit, ferner durch mehrere Flaschen, welche die letzten Unregelmäßigkeiten des Druckes beseitigten, geleitet. Ein Wassermanometer, kurz vor Eintritt der Luft in das Sprühgefäß, konnte geringe Druckänderungen anzeigen. Während einer Messung etwa eintretende Druckschwankungen wurden berücksichtigt. Die Druckhöhe betrug im Mittel 70 cm, maximal 150 cm Wassersäule. Eine Schwankung der Wassersäule von 1 mm hatte eine Änderung des Ausschlages von 0,5 Skalenteil zur Folge (Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Skalenteil gleich $1,3 \cdot 10^{-3}$ Volt). Im Gebiet der stärksten Krümmung der Kurve, wo also am ehesten Sprünge oder Höcker zu erwarten waren, betrugen die Ausschläge im Mittel 100 Skalenteile, so daß auch durch die geringste, nicht mehr beobachtbare Druckschwankung keinesfalls eine etwa vorhandene Unregelmäßigkeit des Kurvenverlaufs hätte verdeckt werden können. Die in der Druckluft vor-

handenen Spuren von Öl wurden durch konzentrierte Schwefelsäure, über welche die Luft hinstrich, und durch ein mit Kohlensäure-Alkohol gekühltes U-Rohr entfernt. Berührung der Druckluft mit Kautschuk wurde vermieden. Die pro Sekunde durchströmende Luftmenge wurde mittels Rotameters gemessen.

Bei geschlossenem Sprüher wurde der Kondensator unmittelbar mit dem Sprühgefäß verbunden. Bei offenem Sprüher wurde in den dichten Sprühstaub seitlich ein Kondensator geführt. Die

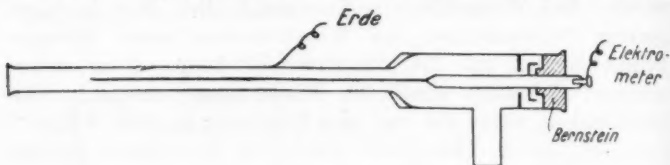


Fig. 2.

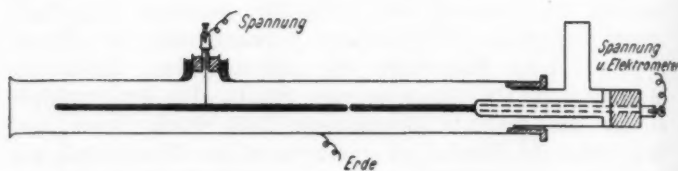


Fig. 3.

trägerhaltige Luft wurde dabei mittels Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Außer einer kleineren, mit maximaler Saugleistung von 100 l/Std. stand eine größere zur Verfügung, welche bis 1000 l/Std. förderte. Die abgesaugte Menge wurde mittels Gasuhr gemessen.

Bei geschlossenem Sprüher wurde der Beckersche Kondensator benutzt. Die Wirbelfreiheit war gesichert, wie Beobachtung der Strömungslinien von Salmiak zeigte. Wurde frei in Zimmerluft gesprüht, so betrug die Geschwindigkeit des vom Sprüher ausgehenden Luftstroms in 10–20 cm Entfernung von der Sprühöffnung 2–3 m/sec, dementsprechend wurde die Strömungsgeschwindigkeit im Kondensator gewählt. Für solche Zwecke wurde ein Kondensator von der in Fig. 2 wiedergegebenen Form benutzt. Zur Vermeidung von Wirbeln

wurde ein möglichst enges Rohr gewählt, als Innenelektrode diente eine Stahlnadel, die Bernsteinisolation wurde gegen feuchten Beschlag durch Blenden geschützt. In dem hinteren Teil gelangten wegen starker Wirbelung nur wenig Träger an die Achse. Das seitliche Rohr führte zur Strahlpumpe. Außerdem wurde ein Zylinderkondensator mit Doppel Elektroden gebaut, der in Fig. 3 wiedergegeben ist.

Zur Messung diente ein Binantelektrometer. Die Kapazität des gesamten Systems wurde im allgemeinen vergrößert und betrug 840 cm; die Aufladung betrug so nur einige Zehntel

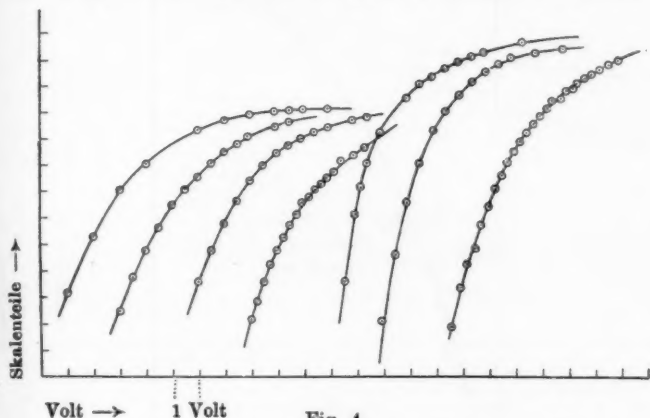


Fig. 4.

Volt und konnte gegenüber der an den Kondensator gelegten Spannung meist vernachlässigt werden.

Durchführung und Ergebnisse der Messungen: Infolge der verhältnismäßig langsamen Strömungsgeschwindigkeiten der Luft im Kondensator (rund 18 cm/sec) wurden bei Spannungen von 20–30 Volt alle Träger entladen. Das Trägeralter betrug bei geschlossenem Sprüher 1–2 Sekunden. Die Ergebnisse gehen deutlich aus den in Fig. 4 eingezeichneten Kurven hervor. Die angelegte Spannung wurde von Beobachtung zu Beobachtung um je 1 Volt, teilweise $\frac{1}{2}$ Volt geändert. Die Konstanz des Sprühers wurde durch wiederholte Messung bei konstanter Spannung geprüft und war genügend gewährleistet. Geringe Schwankungen der Elektrometerrauschläge, herrührend

von wechselnden Strömungen im Kugelgefäß, wurden berücksichtigt, wie Fig. 5 zeigt. Die größten Abweichungen vom Mittelwerte sind durch Querstriche eingezeichnet. Teilweise fallen sie mit dem Mittelwert zusammen, höchstens betragen sie einige Skalenteile. Die Verkürzung des Trägeralters bis zu 0,05 Sekunden herab gelang mit offenem Sprüher, wobei

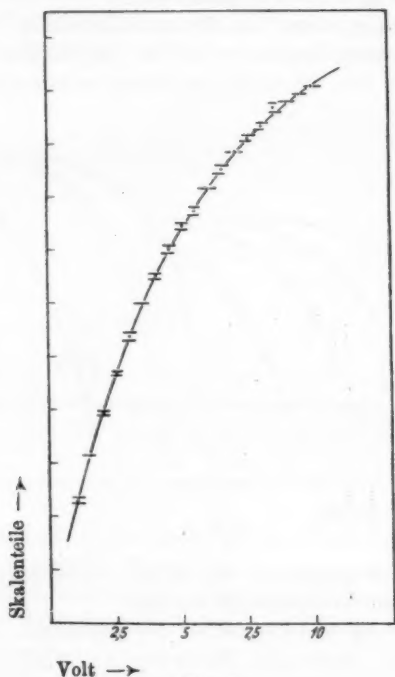


Fig. 5.

der Kondensator die trägerhaltige Luft seitlich absaugte. Die Zimmerluft wurde durch Zuführen frischer Luft gründlich gereinigt. Die Kurven, welche die Verbindung der negativen und positiven Träger wiedergeben, zeigen durchaus gleichmäßige Krümmung.

Wie oben erwähnt, eignet sich der übliche axiale Kondensator mit einer Elektrode nicht sonderlich zu getrennter

Beobachtung vorhandener Trägergruppen. Vorteilhafter in dieser Hinsicht ist ein Kondensator mit Doppel­elektrode, wie ihn auch Hr. Blackwood benutzt hat, da hier schärfere Aussonderung einzelner Gruppen erfolgt. Der Kondensator befand sich in 15 cm Abstand von der Sprüh­öffnung seitlich im Sprühstaub. Die abgesaugte Luftmenge betrug 360 cm/sec, das Trägeralter 0,25 Sekunden. Infolge

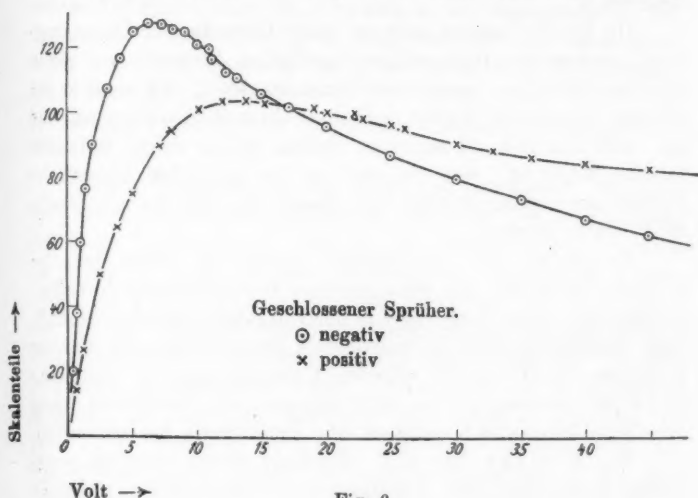


Fig. 6.

der erheblichen beförderten Luftmenge treten unvermeidbare Schwankungen ein; bei Sprühen in Zimmerluft lassen sich nur schwierig so konstante Verhältnisse erzielen wie bei geschlossenem Sprüher. Gleichwohl hätten gesonderte Gruppen von Trägern sich bemerkbar machen müssen. Sämtliche Beobachtungen gruppieren sich aber im Mittel um gleichmäßig gekrümmte Kurven, ohne irgendwo ausgeprägte Höckerbildung zum Vorschein kommen zu lassen. Dasselbe zeigte sich bei geschlossenem Sprüher und einem Trägeralter von 0,33 Sekunden, wie die in Fig. 6 wiedergegebenen Kurven zeigen.

Als Gesamtergebnis läßt sich also feststellen, daß bis zu den kleinsten erzielbaren Trägeraltern herab keine Andeutung von

Gruppenbildung im Gegensatz zu den Untersuchungen, über welche oben berichtet wurde, vorhanden ist.

Betrachtung der Wanderungsgeschwindigkeitsformeln.

Es ist im Rahmen unserer Untersuchung erforderlich, die zur Ermittlung der Trägergrößen aus gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten vorliegenden Formeln kritisch zu betrachten.¹⁾

Hr. Nolan bedient sich in erster Linie der von Cunningham erweiterten Stokes-Kirchhoffschen Formel²⁾ mit einer von Hrn. Millikan gegebenen Konstantenwahl. Er wendet die Formel jedoch auf Größen außerhalb ihres Gültigkeitsbereiches an. Die von ihm berechneten Größen geben daher teilweise falsche Werte an, was übrigens bei der gezeigten Unbrauchbarkeit der experimentellen Grundlagen des Hrn. Nolan wenig in Betracht kommt.

Es ist bei der Unsicherheit, welche in bezug auf die Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeitsformeln aber auch sonst in der Literatur vielfach besteht³⁾, wohl angebracht, auf die vollständige Bearbeitung aller hierher gehörigen Fragen in der zitierten Untersuchung von Hrn. Leonard hinzuweisen, um so mehr, als eine neue Veröffentlichung von Hrn. Millikan⁴⁾ geeignet ist, Verwirrung hervorzurufen.

Hr. Millikan hat sich allerdings durch erneute sorgfältige Ermittlung der Konstante A in Stokes-Kirchhoffs erweiterter Formel verdient gemacht und hat mit Benutzung der schon von Knudsen und Weber 1911 eingeführten Exponentialform⁵⁾ auch, wie sich zeigt, bis zu $R = 10^{-7}$ cm herab gute Annäherung an die in der bewährten Gastheorie wohlgegründete Formel Hrn. Lenards erreicht. Er übersieht dabei

1) Im vorliegenden Auszug geschieht dies nur so weit, als es die nach Hrn. Lenards letzter eingehender Veröffentlichung (Ann. d. Physik 61. S. 665. 1920) hierüber erschienene Literatur betrifft.

2) Gl. 84 bei P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 686. 1920 (siehe Schlußzusammenstellung dort, S. 741).

3) So z. B. auch durchaus in dem Buche von R. Lorenz, „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“, Leipzig 1922, wo die Kenntnis der in Betracht kommenden Formeln teilweise fehlt.

4) R. A. Millikan, Phys. Ztschr. 24. S. 273. 1923.

5) Gl. 84a bei P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 688. 1920.

aber, daß es sich hier nur um empirische Verfeinerungen handelt, über deren Gültigkeitsgrenzen aus seinen eigenen Versuchen gar nichts auszusagen ist. Daß die Konstante A in Cunninghams Gleichung je nach der Beschaffenheit der Partikeloberfläche verschiedene Werte annimmt, wußte man bereits und der in den untersuchten Fällen erreichte Anschluß an die Gastheorie ist auch gar nicht zu verwundern, nachdem schon 3 Jahre vorher Hr. Lenard in der angegebenen, umfassenden Untersuchung ganz allgemein den bis dahin allerdings vermißten Anschluß der hydrodynamischen Wanderungsgeschwindigkeitsgleichungen an die von ihm mit erhöhter Verfeinerung entwickelten gaskinetischen Gleichungen nachgewiesen hatte.

Dieser Nachweis ist eine Sache von prinzipieller Wichtigkeit, insofern es dabei gelungen ist, zwei bis dahin völlig getrennte physikalische Theorien zu gegenseitigem Anschluß zu bringen. Auch hat der Nachweis des Anschlusses gleichzeitig zu außerordentlich erhöhter Sicherheit der Anwendung der Wanderungsgeschwindigkeitsformeln beider Theorien geführt. Der Nachweis ist von Hrn. Lenard auch nicht nur für Bewegungen in beliebigen Gasen, sondern auch in Flüssigkeiten geführt. Es war dies allerdings erst möglich, nachdem die bis dahin ebenfalls fehlende gründliche Untersuchung der Gültigkeitsgrenzen sowohl der hydrodynamischen als der gaskinetischen Formeln durchgeführt war. Demgegenüber ist es ganz unberechtigt (und auch verspätet), wenn Hr. Millikan in seiner Darstellung sich und seinen Mitarbeitern das Verdienst zuschreibt (und zwar sogar das alleinige), das schwierige Gebiet der Größenermittlung kleinster, in reibenden Medien wandernder Partikel der quantitativen Beherrschung zugänglich gemacht zu haben.¹⁾ Vielmehr muß Hrn. Millikans Verdienst nach dieser Richtung hin sich darauf beschränken, für den Fall gewisser Partikelgrößen in Gasen die wohlgeprüfte Konstantenermittlung geliefert zu haben:

$$A = 0,864 + 0,290 \cdot e^{-1,25 R/L},$$

1) Besonders auffallend sind nach obigem die hierbei von Hrn. Millikan gebrauchten Worte in Phys. Zeitschr. 24. S. 273. 1923.

welche mit vorher Bekanntem innerhalb der nach Hrn. Lenards Untersuchung zu erwartenden Gültigkeitsgrenzen auch gut übereinstimmt.¹⁾

Es geht aus dem Gesagten hervor, daß kein Grund vorliegt, andere als die in Hrn. Lenards umfassender Untersuchung zusammengestellten Wanderungsgeschwindigkeitsgleichungen, jede in ihrem dort angegebenen Gültigkeitsbereich, zur Berechnung aller irgendwie vorkommenden Trägerradien anzuwenden, und wir werden dementsprechend verfahren.

II. Beitrag zur Frage der Entstehung der positiven Träger bei reinem Wasser.

Hr. Lenard hat schon früh festgestellt²⁾, daß bei Auffall reinen Wassers auf ein Hindernis das gesammelte Wasser und auch der in die Luft entweichende, sichtbare Wasserstaub positive Ladung tragen, während die Luft selbst negative Ladung hat. Versuche über die Frage, ob Wasser bei Auffall auch positive Träger in der Luft erzeugt, hat Hr. Kühler³⁾ angestellt. Doch konnten bei Variation der Versuchsanordnung keine positiven Träger in elektrometrisch meßbarer Menge festgestellt werden. Zu demselben Ergebnis kam Hr. Aselmann⁴⁾ bei Fortsetzung solcher Versuche. Demnach war also anzunehmen, daß auffallendes Wasser lediglich negative Träger erzeugt. Im Gegensatz dazu steht die Tatsache, daß bei Zerstäuben reinen Wassers stets eine erhebliche Menge positiver Träger erzeugt werden, wenn auch stets weniger positive als negative, wie aus den oben mitgeteilten Messungen (Fig. 6) deutlich hervorgeht. Auch die positiven Träger verteilen sich gleichmäßig über einen Größenbereich, der im wesentlichen mit den den negativen Trägern zukommenden Grenzen zusammenfällt. Im Hinblick auf die vorgenannten Versuche ist es daher notwendig, die Frage der Entstehung positiver Träger bei reinem Wasser näher zu untersuchen. Die Leitfähigkeit des benutzten

1) Den genauen Vergleich s. in der Diss. Die Gültigkeitsgrenze ist (P. Lenard, a. a. O., S. 471) $R > 1$, d. i. für Luft von 1 Atm. $R > 0,3 \cdot 10^{-6}$ cm. Für kleinere R liefert die Millikansche Konstante etwas zu große Wanderungsgeschwindigkeiten.

2) P. Lenard, 1892, a. a. O.

3) K. Kühler, 1903, a. a. O.

4) C. Aselmann, 1906, a. a. O.

Wassers betrug, wie erwähnt, $3 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$. Um einen etwa vorhandenen Einfluß des Reinheitsgrades auf die Bildung positiver Träger zu ermitteln, wurde Wasser von der Leitfähigkeit $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1}$ benutzt (erhalten durch wiederholtes Destillieren und Behandeln mit gelöschtem Kalk). Noch vorhandene Spuren von größtenteils Kohlensäure zeigten sich aber einflußlos.

1. Größenbereiche und Mengen der durch Sprühen erzeugten positiven Träger in Abhängigkeit vom Druck.

Es war zunächst von Interesse, die Trägererzeugung innerhalb eines weiteren Druckbereiches zu untersuchen. Ausgehend von einem mittleren Druck von 70 cm Wassersäule

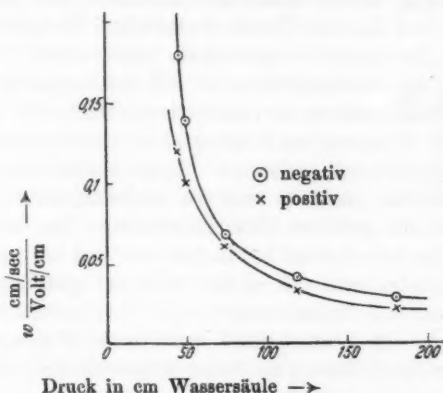


Fig. 7.

wurde der Druck soweit möglich bis zum Aufhören der Sprühwirkung bei 40 cm erniedrigt und erhöht bis zu 180 cm Wassersäule. Wie erwähnt, waren stets sehr kleine negative und positive Träger vorhanden, eine untere Grenze ließ sich also nicht verfolgen; dagegen zeigten die größten auftretenden Träger deutliche Abhängigkeit vom Druck, indem sowohl die negativen wie positiven Größen mit wachsendem Druck zunahmen und sich einer Grenze näherten. Der Verlauf der gemessenen kleinsten Wanderungsgeschwindigkeiten bei veränderlichem Druck ist aus Fig. 7 ersichtlich. Die Messungen erfolgten bei geschlossenem Sprüher und dicht angeschlossenem

Beckerschen Kondensator. Es ist also bedeutende Beeinflussung durch den jeweils gewählten Druck vorhanden. Ähnliches zeigten Messungen mit offenem Sprüher. Hinsichtlich der absoluten Trägersausbeute war, wie zu erwarten, eine starke Zunahme mit wachsendem Druck vorhanden.¹⁾ Das Mengenverhältnis der großen positiven und negativen Träger betrug im Durchschnitt etwa 0,75 und war von der Art der Erzeugungsbedingungen (Druck, Weite und gegenseitige Stellung der Luft und Wasser zuführenden Rohre) etwas abhängig.

2. Verteilung der Trägerdichte in dem feinen Sprühstaub.

Im Anschluß an Versuche mit dem offenen Sprüher wurde die Verteilung der Trägerdichte innerhalb des Sprühregens untersucht und die von diesem fortgeführte Elektrizitätsmenge bestimmt. Der gesamte etwa einen Kegel von 30° erfüllende Querschnitt des Sprühregens wurde mit dem saugenden Kondensator abgetastet und die an verschiedenen Stellen in bestimmter Zeit vor der Mündung des Kondensators vorbeigeführte Trägermenge elektrometrisch gemessen. Somit konnte die Verteilung der Trägerdichte ermittelt und die in bestimmter Zeit durch den Querschnitt geführte Elektrizitätsmenge bei Berücksichtigung der Geschwindigkeit des Luftstroms und der angesaugten Luft im Kondensator mit guter Näherung geschätzt werden. Die entsprechende Wassermenge ergab sich leicht als Differenz des gesamten von dem Sprüher zerstäubten Wassers und des noch an der Sprühöffnung zu Boden sinkenden Tröpfchennebels, welcher in Schalen aufgefangen und volumetrisch unter Berücksichtigung der Verdunstung gemessen wurde.

Es ergab sich auf diese Weise die gesamte, von dem Luftstrom mitgeführte negative Elektrizitätsmenge zu $2 \cdot 10^{-9}$ Coulomb/cm zerstäubten Wassers, so daß mit Berücksichtigung

1) Daß die elektrische Wirkung durch Abreißen feinsten Tröpfchen unter gegebenen Umständen vergrößert wird, geht aus folgendem Versuch hervor. Zwei Sprüher, welche ihren Sprühstaub in die freie Zimmerluft sandten, wurden hinsichtlich ihrer elektrischen Wirkung miteinander verglichen. Der eine Sprüher erzeugte einen groben Sprühregen mit viel großen Tröpfchen, der andere auffallend feinen Sprühstaub. Der feine Sprüher lieferte nun pro Kubikzentimeter verbrauchten Wassers eine 1,5mal größere Elektrizitätsmenge als der grobe Sprüher bei gleicher Geschwindigkeit des austretenden Luftstroms.

der gleichzeitig vorhandenen positiven Träger ein negativer Überschuß von etwa $5-6 \cdot 10^{-10}$ Coulomb/ccm bleibt. Dieser Wert stimmt ungefähr mit dem von Hrn. Lenard¹⁾ ermittelten gleich $7 \cdot 10^{-10}$ Coulomb/ccm überein.

3. Über positive Trägererzeugung beim Auffalleffekt.

Schon bei Gelegenheit der Versuche mit offenem Sprüher wurde deutliche positive Luftladung bei Auftreffen von Tröpfchen auf ein festes Hindernis nachgewiesen. Der Kondensator wurde, wie oben beschrieben, seitlich in den Sprühstaub geführt, mit einer geringen Neigung der Kondensatoröffnung nach der dem Sprüher abgewandten Seite, um ein Auftreffen der kleinsten Tröpfchen auf die Innenwandung des Kondensators infolge der zu erwartenden Trägerbildung zu verhindern. Wurde aber der Kondensator so geneigt, daß kleine Tröpfchen auf seine Innenwandung trafen, so zeigte sich eine erhebliche Zunahme der negativen und positiven Luftladung. Die beträchtliche Zunahme der elektrischen Wirkung ist offenbar auf die große Geschwindigkeit zurückzuführen, mit welcher die vom Sprüher weggeschleuderten Tröpfchen auf die Kondensatorwand trafen und widerspricht deshalb nicht den viel kleineren, von Hrn. Aganin bei kleinen Tröpfchen gemessenen Werten.²⁾

Um die Frage, ob die Auffallwirkung stets mit positiver Trägerwirkung verbunden ist, durch direkte Versuche näher zu klären, wurden die, wie erwähnt, in dieser Hinsicht negativen Versuche Hrn. Käblers und Hrn. Aselmanns wiederholt. Die Anordnung ist durch Fig. 8 ausreichend veranschaulicht. Die Innenelektrode des Kondensators erhielt Spannung und wurde mit dem Elektrometer verbunden. Negative Spannung dient also dem Absaugen von positiven Trägern, und umgekehrt. Die Kapazität von Elektrometer samt Kondensator betrug

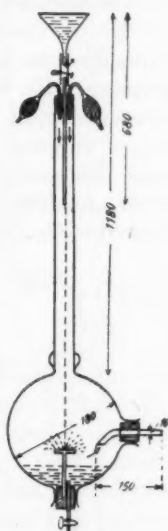


Fig. 8.

1) Probl. kompl. Moleküle II. S. 28.

2) M. Aganin, Ann. d. Phys. 45. 1914. S. 1018.

65 cm (Empfindlichkeit des Elektrometers = $1,5 \cdot 10^{-3}$ Volt/Sk). Es zeigte sich folgendes:

Volt	+20	-20	+40	-40
Skalt.	660	19	800	62

Auch bei Auffall reinen Wassers findet also positive Trägerbildung statt, wenn auch in geringerem Maße, als es bei Sprühen der Fall ist. Bei Sättigung, wenn alle Träger entladen werden, beträgt das Verhältnis der positiven zu den negativen Mengen im untersuchten Fall 1:13.

4. Über positive Trägerbildung bei Sprudelwirkung.

Hr. A. Coehn hat Messungen angestellt¹⁾, um über das Vorhandensein positiver Träger bei Sprudeln Aufschluß zu gewinnen. Hr. Coehn berichtet, daß Wasserstoff, der durch reinstes, doppelt destilliertes Wasser sprudelte, keine positiven Träger aufweise, wenn er gleich nach dem Durchperlen auf seine elektrische Ladung im radialen Kondensator untersucht würde, sondern nur negative. Dasselbe fand er bei beliebig konzentrierten, nicht oder nur schwach dissoziierten Lösungen von Rohrzucker, Harnstoff, Cyanquecksilber und Borsäure, ebenso wurde auch bei reinen nichtwässerigen Dielektriken keine positive Ladung wahrgenommen. In Anbetracht des bei Auffalleffekt ermittelten Vorhandenseins positiver Träger unternahm ich daher mit verbesserten Hilfsmitteln die Nachprüfung obigen Resultats.

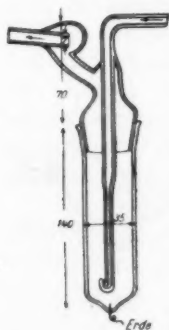


Fig. 9.

Zur Trägerzeugung wurde das in Fig. 9 wiedergegebene Gefäß verwandt. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde einige Zentimeter hoch eingefüllt. Durch das umgebogene Kapillarrohr von 1 mm lichter Weite tritt die Luft aus und perlt durch die Flüssigkeit. Die obere Öffnung führt zum Kondensator. Sie ist so beschaffen, daß keinesfalls größere Wasserstäubchen in den dicht angeschlossenen Kondensator ge-

1) A. Coehn u. H. Mozer, Ann. d. Physik 43. S. 1048. 1914.

langen können. Ein durch den Boden des Glasgefäßes geführtes Platindrähtchen dient zum Erden der Flüssigkeit. Das ganze Gefäß wurde durch einen Blechmantel elektrostatisch geschützt. Der Kondensator, dessen Außenzylinder Spannung erhielt, während die Innenelektrode zum Elektrometer führte, stand in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe, so daß durch Ansaugen der im Gefäß befindlichen Luft Sprudeln eintrat. Die eintretende Luft wurde mittels Wattefilter gereinigt. Sie war frei von Trägern. Folgende Messungen wurden gemacht:

Durchgesprudelte Luftmenge	Volt	Skalt.	Dauer der Auf- ladung in Sek.
8 cm ³ /sec	+ 30	5	60
	- 30	7	60
33 cm ³ /sec	- 100	88	20
	+ 100	11	60
	- 100	80	20
	+ 100	5	60
	- 100	66	20
50 cm ³ /sec	- 100	273	60
	+ 100	60	60
	- 75	77	20
	+ 75	21	20
83 cm ³ /sec	- 100	123	10
	+ 100	24	30

Es ergibt sich also die einwandfreie Feststellung, daß auch bei Sprudeleffekt positive Träger erzeugt werden. Das Mengenverhältnis beider Trägerarten ähnelt dem bei Auffall vorhandenen und unterliegt, wie das infolge der variablen Blasengrößen nicht anders zu erwarten ist, erheblichen Schwankungen, abgesehen von den vom Trägeralter abhängigen Einflüssen von Diffusion und Verdampfung.

Ebenso zeigen auch Lösungen nicht dissoziierter Stoffe positive Ladung, wie folgende, mit 15 prozentiger Rohrzuckerlösung gemachten Messungen klarlegen (s. Tabelle S. 512 oben).

Bei schwachem Sprudeln gelangt geringe positive Ladung infolge Diffusion an die Gefäßwände nicht zur Messung. Das Mengenverhältnis schwankt ebenfalls aus den oben angegebenen Gründen. Im Vergleich zum Wasser fällt die Abnahme der

elektrischen Wirkung auf. Möglicherweise ist dies auf die mit der Konzentration zunehmende Reibung der Lösung zurückzuführen, wie auch Hr. Lenard vermutet.¹⁾

Durchgepeelte Luftmenge	Volt	Skalt.	Dauer der Auf- ladung in Sek.
22 cm ³ /sec	- 100	9	60
	+ 100	0	60
33 cm ³ /sec	+ 100	14	90
	- 100	84	90
	+ 100	7	90
	- 100	63	90
	+ 100	9	60
	- 100	47	60

In dem oben benutzten Sprudelgefäß (3 — 5 cm Durchmesser) war Auftreffen von Tröpfchen auf die Gefäßwände unvermeidbar. Es konnte deshalb Auffalleffekt die elektrische Luftladung beeinträchtigen. Es wurde daher das zylindrische Gefäß durch einen kugelförmigen Glaskolben von 5 cm Radius ersetzt, so daß aufsteigende Blasen die Glaswand nicht berührten. Die Ergebnisse solcher Messungen schließen sich den oben mitgeteilten an, wie folgende Daten noch zeigen mögen:

Volt	Skalt.	Dauer der Auf- ladung in Sek.
- 100	44	60
+ 100	7	120
- 100	28	30
+ 100	5	30

Die angesaugte Luftmenge betrug 40 cm/sec. Die gewählte Spannung entsprach dem Sättigungswert.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß in allen Fällen wasserfallelektrischer Trägerbildung bei reinem Wasser neben ständigem Vorhandensein negativer Träger stets auch positive Träger gebildet werden.²⁾

An der Entstehung der positiven Träger darf man unzweifelhaft die Influenzwirkung primär gebildeter negativer Träger auf die zerstäubende Wasseroberfläche beteiligt an-

1) P. Lenard, Ann. d. Physik 47. S. 518. 1915.

2) Dasselbe Verhalten zeigen nicht dissoziierte reine Flüssigkeiten oder Lösungen wie z. B. Rohrzuckerlösungen.

sehen. Diese Wirkung muß um so mehr positive Träger liefern, je offener gegen das Gas hin der Zerstäubungsvorgang abläuft, also beim Sprüher mehr als beim Strahl, was auch der Beobachtung entspricht.

Man kann aber auch noch eine primäre Bildung positiver Träger bei dem mechanischen Prozeß der Abtrennung feinsten Tröpfchen aus der Flüssigkeitsoberfläche annehmen. Die Tatsache, daß die negativen Träger stets in überwiegenderem Maße vorhanden sind, führt zu der von Hrn. Lenard früher entwickelten Vorstellung, daß die zu äußerst gelegene Belegung der Doppelschicht des Wassers negative Ladung tragen müsse. Die Erzeugung positiver Träger ist nun auf folgende Weise erklärbar: Die elektrische Doppelschicht benötigt zu ihrer Ausbildung bei frisch gebildeter Oberfläche eine gewisse, wenn auch sehr kurze Zeit, welche schätzungsweise (näheres weiter unten) einige Tausendstel Sekunden betragen mag. Bei fortwährender Neubildung der Oberfläche des Wassers im Falle wasserfallelektrischer Trägerbildung ist nach Abtrennung der negativen Belegung an beliebigen Stellen der in Zersetzung begriffenen Oberfläche im nächsten Zeitmoment die positive Belegung an der äußersten Oberfläche gelegen, bis die normale Schichtung der Doppelschicht wiederhergestellt ist. Erfolgt der Abreißprozeß intensiv genug, so werden auch kleinste Tröpfchen mit positiver Ladung gebildet werden können, deren Größe annähernd gleich derjenigen der negativen Träger sein wird. Je nach dem Erzeugungsprozeß ist also positive Trägerbildung in mehr oder weniger erheblichem Maße zu erwarten, stets aber weniger als die negativen Trägermengen.

Diese Auffassung über die Bildungsursache der positiven Träger steht mit den vorliegenden experimentellen Daten in gutem Einklang. Sie erklärt vor allem die auffallende Tatsache, daß die Größenbereiche beider Trägerarten näherungsweise zusammenfallen, wie aus den Kurven in Figg. 6 und 7 hervorgeht. Für die Tiefenerstreckung der positiven Belegung ist annähernd dieselbe Größenordnung anzunehmen wie für die negative Belegung. Daß aber, wie die Kurven zeigen, doch geringe Größenunterschiede beider Trägerarten vorhanden sind, indem die positiven Träger merklich höhere

Felder zu ihrem Absaugen benötigen als die negativen, deutet im Rahmen dieser Auffassung an, daß die positive Belegung sich mehr im Innern der Flüssigkeit befindet und, wenn sie durch Entfernung der negativen Belegung freigelegt wird, sofort das Bestreben hat, eine mehr im Innern der Flüssigkeitsoberfläche befindliche Lagerung anzunehmen.

Als weiterer Beleg für die dargelegte Erklärungsweise dient das mit dem Erzeugungsprozeß veränderliche Mengenverhältnis der positiven zu den negativen Trägern. Wie oben gezeigt, betragen bei Sprühen die positiven Trägermengen ungefähr $\frac{2}{3}$ von denjenigen der negativen Mengen. Ferner war deutliche Abhängigkeit dieses Verhältnisses von dem gewählten Luftdruck vorhanden, so daß mit wachsendem Druck die positiven Trägermengen zunehmen. Ebenso zeigte sich deutliche Abhängigkeit von der zufälligen Form des Sprüher. Beides erklärt die Auffassung, daß, je intensiver die Zerstäubung vor sich geht, positive Trägerbildung in um so höherem Maße stattfinden kann. Die Geschwindigkeit der über die Wasserlamelle hinstreichenden Luft ist verhältnismäßig groß, sie betrug bei den gewählten Drucken rund 100 m/sec, so daß die ungefähr 1 cm lange Wasserlamelle in $\frac{1}{10000}$ sec von einem begrenzten Luftquantum überstrichen wird. Würde die Ausbildungszeit der Doppelschicht von derselben Größenordnung sein oder längere Zeit beanspruchen, so würde die Abtrennung von Tröpfchen aus der positiven Belegung der Doppelschicht begreiflich erscheinen. Die Ausbildungszeit der Doppelschicht wird annähernd mit derjenigen zusammenfallen, welche zur Ausbildung der Oberflächenspannung des Wassers in Betracht kommt. Es stehen hier die von Hrn. Steyer¹⁾ ermittelten Daten zur Verfügung. Änderungen der Oberflächenspannung konnten mit Sicherheit bei $\frac{1}{10000}$ sec nachgewiesen werden, während sich als gesamte zur Bildung der molekularen Struktur der Wasseroberfläche benötigte Zeit $\frac{1}{100}$ sec ergab. Demnach ist anzunehmen, daß die Bildungszeit der elektrischen Doppelschicht oberhalb $\frac{1}{10000}$ sec liegen wird. Die Abtrennung positiver Träger bei Sprühen steht also durchaus im Einklang mit jener Schätzung.

1) Diss. H. Steyer, Heidelberg, Juli 1924.

Anders liegen die Verhältnisse bei Auffallen von Tropfen auf ein Hindernis. Sowohl die Geschwindigkeit der Luft wie auch die an der Tropfenoberfläche vorbeigeführte Luftmenge sind geringer als beim Sprühen. Es ist also nur geringe positive Trägerbildung zu erwarten, was die Versuche durchaus bestätigen.

Ähnlich liegen die Bedingungen für die Erzeugung positiver Ladung bei Sprudeln. Wegen der variablen Blasengröße und der damit verbundenen veränderlichen Luftgeschwindigkeit schwanken die erzeugten positiven Trägermengen erheblich.

Mit der Erklärung des Auftretens positiver Träger bei reinem Wasser durch Wirksamkeit von Influenz lassen die experimentellen Daten sich nicht in so einleuchtender Weise vereinen, wie es mittels der oben dargelegten Erklärung möglich ist. Vor allem läßt sich die Gleichheit der Trägergrößen beider Arten schwerlich befriedigend durch Annahme von Influenz erklären, zumal da die Möglichkeit mehrfacher Ladung der Träger, die man bei den influenzierten wohl annehmen könnte, wie weiter unten erörtert, nicht wesentlich in Betracht kommt.

III. Untersuchung der durch Kochsalzlösung erzeugten Träger.

Bereits 1892 hat Hr. Lenard außer Wasser auch andere Substanzen, z. B. wäßrige Lösungen untersucht. Dabei wurde die Aufladung gemessen, welche die Flüssigkeit bei Auffall eines Strahles auf ihre Oberfläche annimmt. Statt der bei Wasser auftretenden positiven Ladung zeigten sich vielfach negative Potentiale. Auffällig besonders waren solche Messungen an verschiedenen konzentrierten Kochsalzlösungen. Geringste Konzentration (0,001 normal) bewirkte Abnahme des Effektes auf $\frac{1}{15}$ des bei reinem Wasser vorhandenen, mit steigender Normalität erfolgte weiteres Sinken bis zum Nullwert und dann wachsend negative Aufladung. Nachfolgende Untersuchungen durch Hrn. Kähler und Hrn. Aselmann wandten sich vorzugsweise der auftretenden Luftladung zu. Beim Auffallen eines Strahles auf ein Hindernis wurden stets beide Trägerarten beobachtet. Während Hr. Kähler noch einheitliche Größe annahm, stellte Hr. Aselmann fest, daß alle möglichen Trägergrößen innerhalb experimentell festlegbarer Bereiche vorhanden sind. Dabei waren außerordentlich große, natriumhaltige Träger vorhanden.

Die gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten können infolge der damals vorhandenen, verhältnismäßig rohen Meßmittel nur als ungefähre Angaben betrachtet werden. Es war daher von Interesse, die Untersuchung von Kochsalzlösungen mit verbesserten Hilfsmitteln fortzusetzen, zumal da feinere, von Hrn. Lenard entwickelte Vorstellungen über den molekularen Aufbau der Doppelschicht¹⁾ zur Verfügung standen. Ausgehend von der Ladungsverteilung in der Doppelschicht reinen Wassers ist anzunehmen, daß die Doppelschicht bei Kochsalzlösung in erster Linie durch die Ionen der gelösten Moleküle beeinflußt werden wird. Es ist zu erwarten, daß die Na-Ionen infolge der vom elektrostatischen Felde der Doppelschicht auf sie ausgeübten Kräfte dieses Feld beeinflussen werden. Es ist daher von Interesse, die ursprünglich erzeugten Trägergrößen möglichst genau festzulegen.

1. Über den Ladungssinn der natriumhaltigen Träger.

Bereits Hr. Aselmann versuchte, aus der Beobachtung der Na-Färbung den Bunsenflamme den Ladungssinn und die Größenverteilung der Na-haltigen Träger zu ermitteln. Zu dem Zwecke wurde die trägerhaltige Luft durch einen radialen Kondensator und danach in das Luftloch eines Bunsenbrenners geführt. Aus der Intensität der Na-Färbung der Bunsenflamme in Abhängigkeit von der an den Kondensator gelegten Spannung wurde auf den Na-Gehalt der Träger geschlossen. Die Beobachtung erfolgte durch Schätzen mit dem Auge in verdunkeltem Zimmer. Aus Versuchen solcher Art schien hervorzugehen, daß bei Verwendung einer 0,2-prozentigen Kochsalzlösung sehr vorwiegend die positiven Träger Na-haltig seien.

Bei meiner Fortsetzung obiger Beobachtungen wurden die Versuche auf verschiedene konzentrierte Lösungen ausgedehnt. Statt Zuführung der trägerhaltigen Luft in den Bunsenbrenner erfolgte die Messung in einer auch schon von Hrn. Aselmann verwandten, verfeinerten Weise. Als Innenelektrode des Zylinderkondensators wurde ein Platindraht verwandt. Nach im elektrischen Felde erfolgter Beladung mit den zu untersuchenden Trägern wurde der Draht stückweise in dem ent-

1) P. Lenard, Probl. kompl. Mol. II und III.

leuchteten Kegel eines Bunsenbrenners zum Glühen gebracht und sein Gehalt an Natrium aus Intensität und Dauer der Flammenfärbung geschätzt. Die Versuchsbedingungen wurden vielfach variiert. Während bei Sprühen, infolge der im Übermaß vorhandenen, nicht zu beseitigenden, größeren meist ungeladenen Na-haltigen Tröpfchen eine Änderung des Na-Gehaltes bei variablem elektrischen Feld nicht ermittelt werden konnte, lagen die Verhältnisse bei Auffall des Strahles auf eine Glasplatte günstiger, wenn auch hier die groben Tröpfchen störend wirkten.

Mit Konzentrationen von 1 Proz. an aufwärts konnte ein Vorwiegen einer Na-haltigen Trägerart nicht beobachtet werden. Erst bei Benutzung einer 0,2-prozentigen und geringer konzentrierten Lösung überwogen die Na-haltigen, positiven Träger in geringem Maße, wie folgende Daten zeigen. Der Platindraht erhielt Spannung.

Dauer der Flammenfärbung (sec).

Volt	Spitze	Mitte	Ende
+ 100	8	8	8
- 100	12	12	12
+ 100	6	9	8
- 100	10	11	12
+ 600	16	12	12
- 600	25	20	12

Daraus läßt sich folgender Schluß ziehen. Hrn. Aselmanns Ergebnis, daß die positiven Träger weit überwiegend Na-haltig seien, läßt sich nicht allgemein aufrecht erhalten. Lediglich bei Konzentrationen von 0,2 Proz. an abwärts überwiegt der Na-Gehalt der positiven Träger etwas, bei höher konzentrierten Lösungen ist Begünstigung des einen Vorzeichens nicht zu erkennen. Dies deutet an, daß mit wachsender Konzentration offenbar ein wachsender Betrag undissoziierten Salzes in der Oberfläche auftritt.

2. Trägergrößen und entwickelte Elektrizitätsmenge in Abhängigkeit von der Konzentration.

a) Meßweise.

Zur Messung der kleinsten Träger bedarf es eines Netzkondensators. Das zum Elektrometer führende Netz besteht aus feinem Platindraht (Maschenweite 1 mm), es ist durch

Bernstein vom Gehäuse isoliert. Im Abstand von 1 cm von ihm befindet sich ein zweites Platinnetz, welches auf Spannung geladen wird. Ein Messingdrahtnetz, welches samt dem Gehäuse geerdet wird, umgibt als Schutzring das zum Elektrometer führende Netz. Der Kraftlinienverlauf ist somit genügend parallel.

Zur Messung der größten vorhandenen Träger diente der Beckersche und der von Hrn. Aganin benützte Kondensator. Zur Trägererzeugung wurde der Sprüher in geschlossener und offener Form verwendet. Er wurde mit Druckluft nach der oben beschriebenen Anordnung betrieben. Im übrigen waren die Versuchsbedingungen dieselben wie die in Teil I beschrieben. Es wurde sowohl mit geschlossenem und offenem Sprüher als vorzugsweise mit dem Strahl gearbeitet. Dazu wurde die im II. Teil beschriebene Anordnung benutzt mit dem Unterschied, daß der die Flüssigkeit aufnehmende Trichter durch eine Flasche mit abgesprengtem Boden von 8 l Volumen ersetzt wurde. Ein paraffinierter Kork mit einer Glasspitze als Abschluß verschloß die Öffnung dicht. Auf diese Weise konnten größere Flüssigkeitsmengen aufbewahrt und die einzelnen Messungen länger ausgedehnt werden. Die bei Ausfluß aus dem Kugelgefäß aufgefangene Flüssigkeit wurde dem Behälter wieder zugeführt, ohne daß der Gebrauch derselben Lösung zu lange ausgedehnt wurde. Besonderer Wert wurde auf die Konstanz der angelegten Spannung gelegt. Sie betrug bis zu 500 Volt. Vorwegnahme von merklichen Trägermengen machte sich erst von 450 Volt an störend bemerkbar. Alle Meßapparate wurden nahe an die Öffnung des trägerhaltigen Glaskolbens geführt, um das Trägeralter möglichst zu verkürzen. Zum Absaugen diente eine metallene Wasserstrahlpumpe. Zu Beginn jeder Messung wurde der Strahlfall durch Öffnen des Quetschhahnes in Tätigkeit gesetzt. Die Ausflußgeschwindigkeit des Strahles betrug 2,7 m/sec (Wassersäule 40 cm). Die angesaugte Luft trat durch ein Wattefilter in die obere Öffnung des weiteren Rohres ein.

b) Größenbereiche beider Trägerarten bei verschiedenen Konzentrationen.

Die mit dem Sprüher bei einer 0,2prozentigen Lösung gemessenen langsamsten Träger zeigten Wanderungsgeschwin-

digkeiten von $6,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ bei geschlossenem Sprüher, $1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ bei offenem Sprüher und einem Trägeralter von 0,08 bis 1 sec. Die schnellsten Träger zeigten sehr nahe molekulare Größe.

Die Messungen mit Strahl erstreckten sich auf Lösungen von folgenden Konzentrationen: 0,005, 0,01, 0,1, 1,0, 3,0, 5,5, 9,0, 16,0 und 23 Proz. Änderungen der Trägergrößen treten besonders bei geringen Konzentrationen ein. Von 5 prozentiger Lösung an bis zu hohen Konzentrationen blieben die gemessenen Werte annähernd konstant. Die 23 prozentige Lösung ergab außerordentlich schwankende Werte, welche nicht ohne weiteres zu erklären sind, vielleicht herrühren von in großer, wechselnder Menge vorhandenen Natriumtröpfchen.

Der Verlauf der Größenbereiche bei unveränderlicher Konzentration geht im einzelnen aus den Figg. 10—12 hervor. Irgendwelche Störungen durch Influenz sind unwesentlich. Auch die Rekombination ist unerheblich, wie unten erläutert wird; lediglich die die Trägerzahl und -größe verändernden Einflüsse der Diffusion und Verdampfung sind zu berücksichtigen. Wie aus Hrn. Walters Betrachtungen hervorgeht¹⁾, wird zwar die Trägerzahl, nicht aber, worauf es ankommt, die obere und untere Grenze der Trägergrößen wesentlich innerhalb der in Betracht zu ziehenden Trägeralter durch Diffusion verändert. Die Verdampfung hat allerdings eine ständige Größenänderung im Gefolge. Da die benutzten Trägeralter im Mittel 0,3 bis 0,5 Sek. betragen, so ist die Größenänderung oberhalb Radian von $60 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ nur gering und kann, zumal da die Anlagerung die Zahl der großen Träger vermehrt, vernachlässigt werden. Die Größenänderung kleinerer Träger infolge Verdampfung kann dagegen aus den von Hrn. Walter berechneten Daten ermittelt werden.

Der Größenverlauf zeigt im einzelnen folgendes: Kleinste negative Träger sind stets vorhanden, selbst bei 0 Volt erfolgt meistens schwache, negative Aufladung. Die untere Grenze der positiven Trägergrößen wird durch Beweglichkeiten festgelegt, wie sie Fig. 10 wiedergibt; sie liegen zwischen

1) F. Walter, Diss. Heidelberg. 1918.

0,4 und $0,5 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$. Auffällig ist das Auftreten kleinerer Träger zwischen Konzentrationen von 1—3 Proz. Mit Berücksichtigung der Verdampfung bleibt allerdings nur ein schwaches Minimum vorhanden, wie die verbesserte Kurve in Fig. 11 zeigt. Es scheint fast, als wäre das in Fig. 10 vorhandene Maximum zeitlichen Einflüssen zuzuschreiben; doch sprechen Beobachtungen an Lösungen von gelbem Blutlaugensalz (weiter unten)

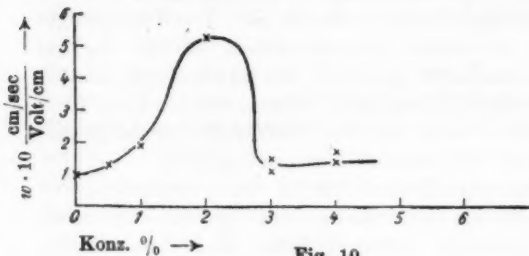


Fig. 10.

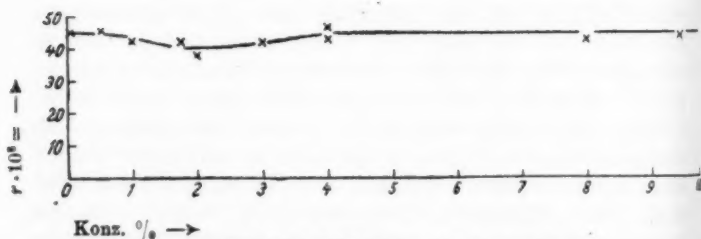
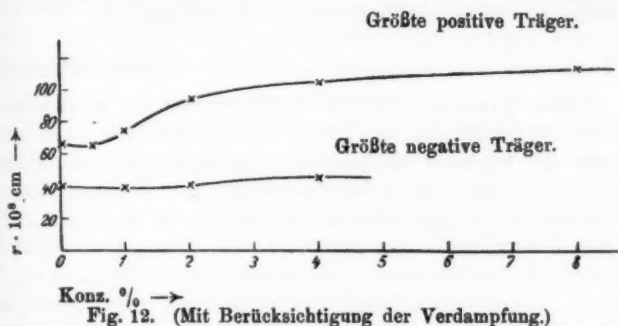


Fig. 11. (Mit Berücksichtigung der Verdampfung.)

dafür, daß tatsächlich kleinere positive Träger auftreten. Von 4 prozentiger Konzentration an bleiben die anfänglichen Größen konstant.

Der Verlauf der oberen Trägergrößen zeigt Zunahme mit wachsender Konzentration bis zu einem Endwert. Der Mittelwert der gemessenen Beweglichkeiten der negativen Träger liegt bei $0,1 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$, entspricht also Trägergrößen unterhalb der bei reinem Wasser vorhandenen oberen Grenze von $R = 40 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Mit Berücksichtigung der Verdampfung sind die Trägergrößen in Fig. 12 wiedergegeben.

Bemerkenswerterweise haben die mittleren Radien einen Wert von $40 \cdot 10^{-8}$ cm, mit einer geringen Zunahme, bei wachsender Konzentration. Die Fig. 12 zeigt wiederum bei 1–2prozentiger Konzentration ein Maximum der Beweglichkeit, das bei Berücksichtigung der Verdampfung fast verschwindet. Es ist aber zu bedenken, daß der Einfluß der Verdampfung eine etwa vorhandene geringe Änderung der ursprünglichen Größenverteilung deutlicher hervortreten lassen muß, weil kleinere Größen bedeutend schneller verdampfen und damit schnellerem Wachsen ihrer Wanderungsgeschwindigkeit ausgesetzt sind als größere. Dieselbe Überlegung bezieht sich auch auf die mit dem Netzkondensator



gemachten Messungen in Figg. 10 u. 11. Das Vorhandensein von Kontaktpotentialdifferenzen wurde mit einem α -Strahlenpräparat festgestellt. Es ergab sich eine konstante Aufladung von + 0,2 Volt des zum Elektrometer führenden Netzes gegenüber dem Platinnetz, bei dessen Berücksichtigung die gemessenen positiven Beweglichkeiten etwas größer ausfallen würden. Die dadurch verursachte Änderung der gemessenen Werte ist so gering, daß sie außer Betracht bleiben kann.

Die oben ermittelten Trägerbereiche weichen deutlich ab von den beim Sprüher ermittelten Größen und den von Hrn. Aselmann gemessenen Werten. Der Wert von $\frac{0,1 \text{ cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ stimmt nahe überein mit demjenigen Hrn. Aselmans von $8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$. Die den größten positiven Trägern

zukommenden Beweglichkeiten betrug bei offenem Sprüher $0,8 \cdot 10^{-2}$ und bei Strahlfall $1,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$. Der Unterschied ist also unerheblich. Dagegen gibt Hr. Aselmann als kleinste Beweglichkeit der natriumhaltigen Träger $8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ an. Wir erklärten das Auftreten solcher Größen durch Bildung von Natriumtröpfchen, welche teilweise durch Anlagerung Ladung aufgenommen hatten. Die größten negativen Träger haben bei offenem Sprüher Radien von 10^{-2} , beim Strahl von $5 \cdot 10^{-2}$ und nach Hrn. Aselmann $2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$. Auch hier ist ein deutlicher Unterschied vorhanden, der auf die verschiedenen wirksamen Einflüsse zurückzuführen ist.

c) Trägersausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration.

Schon Quincke¹⁾ hat bei Untersuchung der elektrischen Endosmose festgestellt, daß geringe Elektrolytzusätze zu reinem Wasser die Wirkung beträchtlich herabsetzen. Die Steighöhe in einer Kapillare wurde bei Zusatz geringer Kochsalzmengen bedeutend vermindert, falls an die Enden der Kapillare konstante Potentialdifferenz gelegt wurde. Denselben Einfluß geringer Substanzmengen konstatierte auch Hr. Lenard.²⁾ Bereits eine Kochsalzlösung von 0,005 Proz. verringerte die Aufladung des Wassers bei Strahlfall auf den 14. Teil des bei reinem Wasser gemessenen; ähnliches fanden Hr. Kähler und Hr. Aselmann. Auch Hr. Coehn³⁾ untersuchte den Einfluß verschiedener Salze und Säuren, indem die Luftladung bei Sprudeleffekt gemessen wurde. Die trägerhaltige Luft wurde gegen ein mit dem Elektrometer verbundenes Platinblech geführt, so daß hier allerdings nur der Überschuß der einen Trägerart zur Messung gelangte. Es zeigte sich allgemein mit wachsender Konzentration Abnahme der Luftladung bis zur Umkehr des Vorzeichens, was bei Säuren bei geringeren Konzentrationen erreicht wurde als bei Salzen. Dasselbe stellte auch Quincke fest.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 113. S. 513. 1861.

2) P. Lenard, a. a. O. 1892.

3) A. Coehn u. H. Mozer, a. a. O. 1914.

Die oben behandelten Messungen an Kochsalzlösungen ermöglichen, die Trägersausbeuten bei beliebigen Konzentrationen genauer festzulegen. Es ist dabei allerdings festzuhalten, daß die gefundenen Werte nur für die gewählten Erzeugungsbedingungen gelten, welche ihrerseits erheblichen Einfluß auf die Ausbeute haben.

Das Trägeralter betrug im Mittel 0,3 bis 0,5 sec. Da möglichst die im Augenblick der Entstehung vorhandenen Trägermengen bestimmt werden sollen, ist die Kenntnis der die Trägerzahlen vermindernenden Einflüsse der Diffusion und Rekombination wichtig. Zu ihrer Abschätzung wurden die bei Verdoppelung des Trägeralters noch vorhandenen Aufladungen mit dem bei einfachem Alter (0,4 sec) verglichen. Die Mittelwerte der Beobachtungen bei Sättigungsspannung sind im folgenden zusammengestellt.

1. Reines Wasser:

Trägeralter: 0,4 sec	— 200 Volt	292 Skalt.
	+ 200 "	9 "
Trägeralter: 0,8 sec	— 200 "	198 "
	+ 200 "	10 "

2. 0,01 prozentige Kochsalzlösung.

Trägeralter: 0,4 sec	— 200 Volt	68 Skalt.
	+ 200 "	12 "
Trägeralter: 0,8 sec	— 200 "	60 "
	+ 200 "	13 "

Die negativen Trägermengen nehmen bedeutend infolge Diffusion ab; dagegen ist die positive Aufladung auffallend konstant. Die Rekombination kommt also nicht merklich in Betracht.¹⁾

Bei Berücksichtigung der Diffusion, die nach obigem leicht möglich ist, ergibt sich der in Fig. 15²⁾ wiedergegebene relative Gang der erzeugten Trägermengen mit der Konzentration. Reines Wasser gab eine negative Ladung von 320 Skalt., entsprechend 540 Skalt. zur Zeit $t = 0$. Bei einer Konzentration von 0,005 Proz. sinkt also die negative Trägermenge auf den 5,4ten Teil derjenigen bei reinem Wasser. Bei 0,1 prozentiger Konzentration beträgt die negative Aufladung

1) Die scheinbare Zunahme der positiven Aufladung ist auf Abnahme der Kapazität des Systems, bedingt durch Änderung der experimentellen Anordnung, zurückzuführen.

2) Vgl. S. 528.

noch 0,028 Proz. derjenigen reinen Wassers, bei 1 prozentiger Lösung nähert sich die Ausbeute an beiden Trägerarten einem Endwert, der sich bei steigender Konzentration nur noch wenig ändert. Die Umkehrkonzentration liegt bei rund 2 prozentiger Lösung, weil infolge der geringen Auffallgeschwindigkeit wenig kleinste Träger gebildet werden. Bei einer Konzentration von 5—6 Proz. erreicht die positive Trägersausbeute einen Maximalwert.

d) Sind die wasserfallelektrisch erzeugten Träger einfach oder mehrfach geladen?

Bei der bisher durchgeführten Größenermittlung wurde von der Annahme ausgegangen, daß die Träger der Wasserfallelektrizität mit je einem Elementarquant beladen seien.

Die Frage, ob einfache oder mehrfache Ladung bei allen oder bei einem Teil der Träger, vielleicht von einer bestimmten Größe an vorliegt, ist in die beiden Fragen zu zerlegen, 1. ob schon primär mehrfach geladene Träger vorhanden sind und 2. ob nachträgliche Mehrfachaufladung durch Zusammenlagerung gleichartig geladener Träger möglich ist?

Die erste Frage wird annähernd zu beantworten sein, wenn die elektrische Oberflächendichte der Belegung der Doppelschicht ermittelt worden ist. Dies ist schätzungsweise aus den ermittelten Ausbeuten, wie auch aus anderen Anhaltspunkten möglich. Die eingehende Überlegung hierzu¹⁾ gibt verneinende Antwort.

Die zweite Frage ist nach einer von Hrn. Millikan durchgeführten Überlegung nach Maßgabe der lebendigen Kraft zu beantworten, mit welcher die beiden in molekularer Wärmebewegung befindlichen geladenen Träger sich nähern können. Übertrifft die lebendige Kraft die potentielle Energie der Abstoßung, so kann der Abstoßung entgegen Vereinigung stattfinden. Es ist bei der absoluten Temperatur T die lebendige Kraft

$$= \frac{T}{5 \cdot 10^{16}} \text{ Erg, bei der } n \text{ fachen Ladung der größeren auftretenden Träger vom Radius } r \text{ die potentielle Energie} = \frac{n e^2}{r}.$$

Somit müßte, wenn $n = 1$ sein soll, $r \approx 4 \cdot 10^{-6}$ cm sein. Dieser Bedingung genügen aber die größten geladenen Träger der Wasserfallelektrizität. Somit könnte mehrfache Ladung sekundär

1) s. d. Diss.

noch angenommen werden, wenn auch nur in sehr geringem Maße; denn sogar die Rekombination macht sich, wie oben nachgewiesen, äußerst wenig geltend.

IV. Untersuchung von gelbem Blutlaugensalz.

Im Anschluß an die Untersuchung von Kochsalzlösung wurde mit derselben Versuchsordnung unter gleichen Bedingungen der Erzeugung und Messung die durch verschiedene konzentrierte Lösungen von gelbem Blutlaugensalz erzeugten Träger untersucht. Die negativen Träger reichten bis nahezu

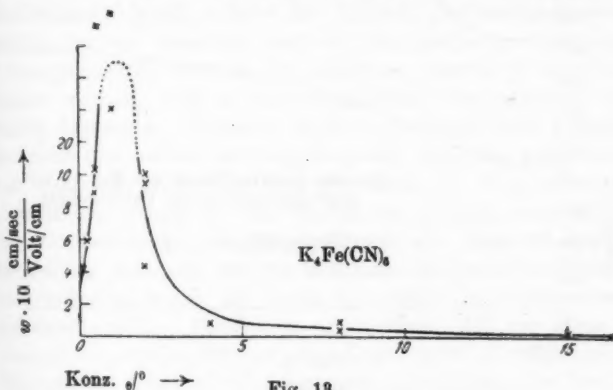


Fig. 18.

Molekulargröße herab, die größten zeigten sich nicht merklich verschieden von den entsprechenden positiven. Bei höheren Konzentrationen traten ständig Schwankungen der Elektrometerladung auf, so daß von 15 prozentiger Lösung an Messungen unmöglich wurden. Der Verlauf der größten positiven Träger läßt mit steigender Konzentration ein Anwachsen bis zu einem Endwert mit einem Radius von $125 \cdot 10^{-8}$ cm erkennen. Die Messung der kleinsten positiven Träger im Netzcondensator war weniger durch Schwankungserscheinungen beeinträchtigt, was darauf hindeutet, daß letztere durch in ihrer Menge schwankende große Träger verursacht sind. Auffällig ist, daß innerhalb eines Bereichs von 0 bis 2 prozentiger Konzentration größere Wanderungsgeschwindigkeiten vorhanden sind als bei höheren Konzentrationen, und daß ihr Maximum

bei 1 prozentiger Lösung liegt, entsprechend dem bei Kochsalzlösungen gefundenen Maximalwert bei 2 prozentiger Konzentration (Fig. 13). Allerdings scheint obiges Maximum bei Berücksichtigung der Verdampfung fast zu verschwinden, wie Fig. 14 zeigt; dennoch deutet der bei der gemessenen Wanderungs-

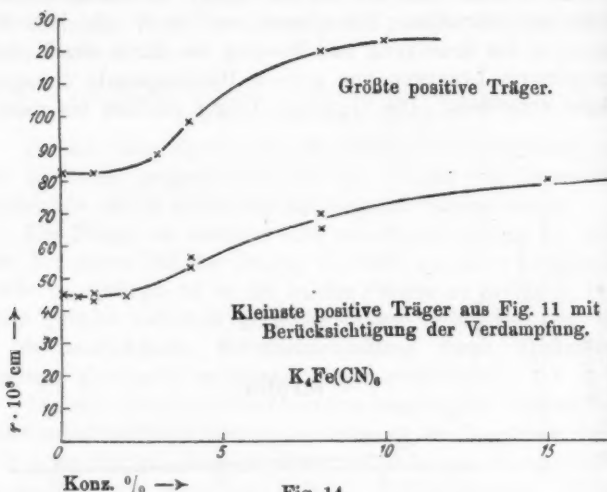


Fig. 14.

geschwindigkeit deutlich vorhandene Maximalwert auf eine wirklich vorhandene geringere, minimale, positive Trägergröße bei der betreffenden Konzentration hin. Mit wachsender Konzentration erfolgt Zunahme der Trägergrößen bis zu Radien von $80 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

V. Über die Oberflächenbeschaffenheit der Salzlösungen.

a) Kochsalzlösungen.

Von der bekannten Anschauung über den Sitz der Doppelschicht ausgehend, entwickelte Hr. Lenard nähere Vorstellungen über die molekulare und elektrische Konstitution der Doppelschicht im Zusammenhang mit Überlegungen über die in der Oberflächenschicht wirksamen, auf die Lösungsmittel- und komplexen Lösungsmoleküle nach dem Innern der Flüssigkeit gerichteten Molekularkräfte.

Bei wäßrigen Salzlösungen werden die Vorstellungen wesentlich komplizierter. Auf Grund vielfacher Experimentaluntersuchungen ergab sich eine weitgehende Beeinflussung der Doppelschicht sowohl hinsichtlich ihrer elektrischen Ausbildung wie auch der molekularen Verteilung der Belegungen durch die Ionen der dissoziierten Moleküle des gelösten Stoffes. Nach Hrn. Lenard ergibt sich ungefähr folgendes anschauliche Bild über die Verteilung der Ladungen innerhalb der Doppelschicht.¹⁾ Gemäß der von Quincke gefundenen Tatsache, daß an der äußersten Oberfläche einer Flüssigkeit sich stets diejenige Molekülsorte häuft, welche die kleinste Oberflächenspannung ergibt, ist zu erwarten, daß die undissoziierten komplexen Lösungsmoleküle sich an der äußersten Oberfläche nicht aufhalten werden, und an der elektrischen Doppelschicht sich wenig beteiligen. Dagegen werden die Ionen der Lösungsmoleküle den Aufbau der Doppelschicht erheblich beeinflussen, vor allem die Kationen, weil sie durch die Richtkräfte des elektrischen Feldes an die Oberfläche gelangen und sich in der Doppelschicht anhäufen, während den Anionen weniger Bedeutung zukommt, weil sie sich mehr im Innern der Flüssigkeit befinden, wohin sie durch die Kräfte der Doppelschicht gedrängt werden. Danach ist anzunehmen, daß vor allem die Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen von maßgebendem Einflusse ist. Die große Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions ist bedeutend wirksamer als die der langsamen Ionen der Salzlösungen; doch auch sie zeigen deutliche Beziehungen ihrer Beweglichkeit und ihrer elektrischen Wirksamkeit in der Doppelschicht. Ferner war eine Beeinflussung der räumlichen Abgrenzung der Doppelschicht durch die Ionen des gelösten Stoffes zu erwarten.

Bereits in Hrn. Aselmanns Ergebnissen finden sich Stützen für obige Vorstellungen. Die negativen Träger waren in ihrer Mehrzahl deutlich kleiner als die positiven.²⁾ Die größten negativen Träger entsprachen ungefähr den bei reinem Wasser gefundenen Grenzen, die positiven Träger dagegen waren vielfach größer und hatten Durchmesser bis zu $180 \cdot 10^{-8}$ cm und

1) P. Lenard, Probl. kompl. Mol.; auch Ann. d. Phys. 47. S. 505. 1915.

2) E. Aselmann, a. a. O.

mehr. Die oben mitgeteilten eingehenden Untersuchungen von Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration in Verbindung mit Beobachtungen über den Na-Gehalt der Träger ermöglichen nun eine Verfeinerung der Vorstellungen über die Oberflächenbeschaffenheit von Kochsalzlösungen.

Es fragt sich zunächst, wie die oben dargestellte schnelle Abnahme der Trägersausbeuten mit wachsender Konzentration

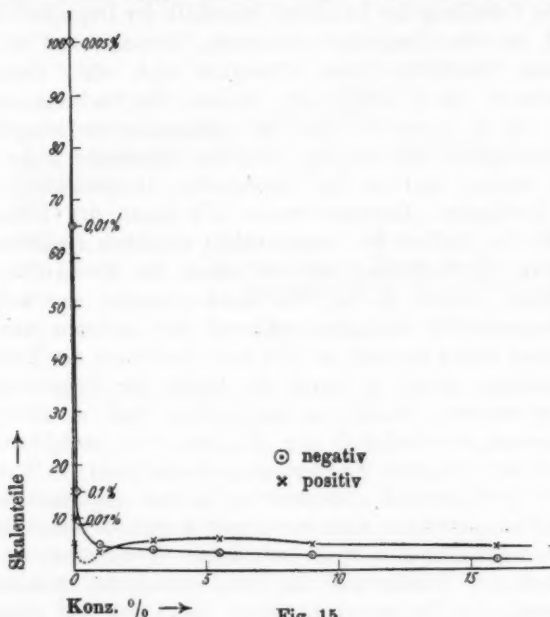


Fig. 15.

(Fig. 15) im Rahmen unserer Vorstellungen zu erklären ist. Es ist offenbar anzunehmen, daß eine weitgehende Neutralisation des elektrischen Feldes der Doppelschicht durch die in ihren Bereich eindringenden Kationen eintreten wird und infolge Verschwindens freier negativer Ladungen an der Oberfläche die Trägersausbeute, wie beobachtet, abnimmt. Geringe Konzentrationen von 0,1 Proz. genügen bereits, um die entwickelte negative Trägermenge auf weniger als $\frac{1}{30}$ der bei reinem Wasser erzeugten Ladung herabzusetzen. Die Neutralisation nimmt,

wie Fig. 15 zeigt, bis zu 1prozentiger Konzentration zu und bleibt dann konstant. Daß infolgedessen auch die positive Trägersausbeute zunächst, solange reichliche Neutralisation möglich ist, abnimmt, wie es die Kurven zeigen, ist dadurch ohne weiteres verständlich. Von 0,1prozentiger Lösung an aufwärts macht sich keine Abnahme der Ladung geltend, vielmehr nimmt entsprechend der Zunahme der Ionenkonzentration die Ausbeute an positiven Trägern zu und erreicht bei 5 bis 6prozentiger Konzentration einen Höchstwert. Das geringe Sinken der positiven Ausbeuten bei höheren Konzentrationen ist vielleicht mit abnehmender Dissoziation, außerdem auch mit der zunehmenden Zähigkeit der Flüssigkeit, wodurch die Abreißwirkung erschwert wird, in Zusammenhang zu bringen.

Wie oben erläutert, gibt die Kenntnis der kleinen und größten ursprünglich erzeugten Träger die Möglichkeit, die Tiefenerstreckung beider Belegungen der Doppelschicht zu ermitteln. Zunächst ist anzunehmen, daß die zu oberst gelegene Belegung der Lösung entsprechend den bei reinem Wasser vorliegenden Bedingungen negativ geladen ist. Die Ermittlung der Trägergrößen ergibt stets sehr kleine negative Träger bis nahe zu einfachen Molekülgrößen. Die Tiefenerstreckung der negativen Belegung beträgt bei reinem Wasser $80 \cdot 10^{-8}$ cm in Übereinstimmung mit Hrn. Walter.¹⁾ Es fragt sich, ob diese Grenze auch bei Kochsalzlösungen erhalten bleibt. Der in Fig. 10—12 dargestellte Verlauf der Trägergrößen mit wachsender Konzentration zeigt bei 1—2prozentiger Konzentration eine Abnahme der Größen kleinster positiver und größter negativer Träger, wenn auch die mit Berücksichtigung der Verdampfung ermittelte anfängliche Trägergröße die Abnahme der Größen weniger deutlich hervortreten läßt. Es läßt sich daraus schließen, daß bei 1—2prozentiger Konzentration die negative Ladung bis zu einer Tiefe von $70 \cdot 10^{-8}$ cm reichen wird. Bei höheren Konzentrationen treten in Fig. 12 wieder größere Träger auf. Ebenso verhält sich Blutlaugensalzlösung (Fig. 14). Die Trägergrößen erreichen Werte von $80 \cdot 10^{-8}$ cm Radius. Es ist das nicht ohne weiteres erklärbar. Es ist vielleicht möglich, daß der undissoziierte

1) F. Walter, a. a. O.

Anteil der Lösungsmoleküle an der Verschiebung der Tiefenerstreckung beteiligt ist.

Die Dicke der gesamten Doppelschicht läßt sich mittels der Trägergrößen ebenfalls festlegen. Aus Kurven in Figg. 11 und 12 ist ersichtlich, daß sich die größten negativen Träger mit den kleinsten positiven nahe berühren. Von einer Tiefe von 80 bzw. $70 \cdot 10^{-8}$ cm an beginnt die positive Belegung der Doppelschicht und reicht bei schwach konzentrierten Lösungen bis zu $140 \cdot 10^{-8}$ cm, wie schon Hr. Lenard auf Grund von Hrn. Aselmanns Messungen geschlossen hatte, bei höheren Konzentrationen bis zu $220 \cdot 10^{-8}$ cm, wie aus Kurve in Fig. 12 hervorgeht.

b) Über die Oberflächenbeschaffenheit von Blutlaugensalzlösungen.

Der in Fig. 13 wiedergegebene Verlauf der Beweglichkeiten zeigt an, daß bei 1-prozentiger Lösung kleinere positive Träger vorhanden sind als bei höherer Konzentration. Mit Berücksichtigung der Verdampfung ergibt sich die Kurve in Fig. 14. Die Tiefengrenze der negativen Belegung liegt bei 1-prozentiger Lösung demnach unterhalb $80 \cdot 10^{-8}$ cm, nämlich bei rund $70 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Lage des Maximums in Fig. 13 bei 1-prozentiger Konzentration steht ganz im Einklang mit Hrn. Lenards Vorstellung, wonach die durch die Wanderungsgeschwindigkeit (reziprok) bemessene Größenabmessung vor allem für das Eindringen der Kationen in die negative Belegung maßgebend ist. Da die Beweglichkeit des K-Ions das $\frac{3}{2}$ -fache von derjenigen des Na-Ions beträgt, so ist das Auftreten kleinerer Größen schon bei 1-prozentiger Konzentration statt bei 2 Proz. wie bei Kochsalzlösung verständlich. Das Auftreten größerer Träger bei höheren Konzentrationen wurde oben schon erwähnt. Möglich, daß auch hier der undissoziierte Anteil des Blutlaugensalzes die Tiefenerstreckung beeinflusst. Die gesamte Dicke der Doppelschicht läßt sich bei kleinen Konzentrationen zu ungefähr $160 \cdot 10^{-8}$ cm angeben und nähert sich bei höheren Konzentrationen $250 \cdot 10^{-8}$ cm.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das experimentelle Ergebnis mehrerer im Vorliegenden zitierter Arbeiten, daß verschiedenste Trägererzeugungsweisen,

einschließlich der wasserfallelektrischen Trägerbildung, vorzugsweise bestimmte Gruppen von Trägergrößen entstehen lassen, wird im Falle der Wasserfallelektrizität widerlegt. Vielmehr wird einwandfrei nachgewiesen, daß die Träger der Wasserfallelektrizität sich nicht in einzelne Größengruppen einordnen lassen, sondern sich gleichmäßig und lückenlos über ein Intervall, dessen Grenzen durch Messung der größten und kleinsten vorkommenden Träger festgelegt werden, verteilen. Auch das sonstige an der zitierten Stelle angegebene Auftreten abgestufter Trägergrößen bei anderen Trägererzeugungsvorgängen wird hierdurch mindestens höchst zweifelhaft.

2. Die Erzeugung positiver Träger bei reinem Wasser wird näher untersucht. Abweichend von den Ergebnissen der Herren Kähler, Aselmann und Coehn ergibt sich, daß bei beliebiger Erzeugungsweise, bei Sprühen, Sprudeln und Auffallen von Tropfen auf ein Hindernis, positive Trägerbildung stattfindet, weitaus am meisten bei Sprühen (Mengenverhältnis pos.: neg. = 2:3), in geringem Maße bei Auffall- und Sprudelfeffekt (rund 1:15).¹⁾

Die Erklärung für das Auftreten positiver Träger ist vor allem in der mechanischen Wirkung des Abreißprozesses in Verbindung mit der Geschwindigkeit der Ausbildung der Doppelschicht zu suchen. Nach Abtrennung der zu äußerst gelegenen negativen Belegung werden aus der momentan an die Oberfläche gelangten positiven Belegung der Doppelschicht Tröpfchen mit positiver Ladung entfernt. Die erzeugte positive Trägermenge ist um so größer, je intensiver der Abreißprozeß erfolgt. Daraus erklärt sich das unterschiedliche Mengenverhältnis beider Trägerarten bei verschiedenen Erzeugungsweisen. Auch die übrigen experimentellen Daten, besonders die erzeugten Größenbereiche stehen mit obiger Auffassung in gutem Einklang.²⁾

Daneben ist nicht zu bezweifeln, daß die negativen Träger im Moment der Abtrennung auf die in Zersetzung begriffene

1) Dazu Anmerkung 2, S. 512.

2) Andererseits bietet obige Auffassung die Möglichkeit, durch Untersuchung der in geringerer Menge auftretenden Trägermengen bei reinen dielektrischen Flüssigkeiten näheres zu erfahren über die Bildungsgeschwindigkeit der Doppelschichten.

Wasseroberfläche influenzierend wirken und so positive Trägerbildung verursachen können. Doch lassen die experimentellen Ergebnisse sich nicht in zwangloser Weise mit der Annahme vereinen, daß die positiven Träger reinen Wassers allein oder auch vorwiegend durch Influenzwirkung entstünden.

3. Die durch Kochsalzlösung verschiedener Konzentrationen erzeugten Träger wurden untersucht und ihre Größenbereiche in Abhängigkeit von der Konzentration mittels radialem und Netzkondensator festgelegt.

4. Die Beobachtung der Natriumreaktion in der Bunsenflamme wird bei Konzentrationen oberhalb 0,2 Proz. infolge Ablagerung von unelektrischen oder nur sekundär geladenen, natriumhaltigen Tröpfchen an der Elektrode sehr erschwert. Besonders störend wirken solche bei Trägererzeugung durch Sprühen, weniger bei Auffalleffekt. Das Aselmannsche Ergebnis, daß hauptsächlich die positiven Träger natriumhaltig seien, weniger die negativen, wird nachgeprüft und verbessert. Die Beobachtungen zeigten folgendes: Bei schwachen Konzentrationen (0,01—0,2 Proz.) war zwar weniger Natriumgehalt bei negativer Aufladung des Auffangedrahtes als bei positiver vorhanden, war aber immerhin noch in erheblichem Maße vorhanden. Stärker konzentrierte Lösungen, oberhalb 0,2 Proz., ergaben keinen Unterschied hinsichtlich Dauer und Intensität der Flammenfärbung. Der Na-Gehalt der positiven Träger entspricht der Erwartung, daß ihre Ladung größtenteils von den durch die Doppelschicht des Wassers an die Oberfläche gezogenen Na-Ionen herrührt. Der Na-Gehalt der negativen Träger läßt sich durch das Auftreten undissoziierter Kochsalzmoleküle in der äußersten Oberfläche, besonders der konzentrierten Lösungen, erklären. Diese Auffassung ist vereinbar mit der Annahme, daß die undissoziierten NaCl-Moleküle weniger komplex sind als die Ionen.

5. Die Frage, ob die Träger der Wasserfallelektrizität einfache oder mehrfache Ladung tragen, wird auf Grund der Beobachtungen näher untersucht und mit Wahrscheinlichkeit dahin entschieden, daß im allgemeinen nur mit einem Elementarquant beladene Träger erzeugt werden.

6. Auf Grund von Hrn. Lenards Auffassung über die Ausbildung der Doppelschicht lassen die Ergebnisse der Träger-

messungen sich zu Schlüssen auf die räumlichen Abmessungen in der Oberflächenschicht von Kochsalzlösungen verwerten. Die räumliche Erstreckung der Doppelschicht wird für beliebige Konzentrationen festgelegt. Es bestätigt sich, daß den Na-Ionen erhebliche Bedeutung bei dem Aufbau der Doppelschicht zukommt. Insbesondere folgt aus der Tatsache, daß positive Träger unterhalb einer Größe von $R = 35-40 \cdot 10^{-8}$ cm nicht vorhanden sind, der Schluß, daß die Na-Ionenkonzentration der Doppelschicht erst in solcher Tiefe beginnt. Ferner geht aus den Beobachtungen des Na-Gehaltes der Träger und der weitgehenden Neutralisation der negativen Belegung der Doppelschicht hervor, daß auch die äußerste Oberfläche innerhalb einer Schichtdecke bis zu $70 \cdot 10^{-8}$ cm Na-haltig ist.

7. Die wasserfallelektrische Untersuchung von Blutlaugensalzlösungen ergibt ähnliche Trägergrößen wie Kochsalzlösungen. Einige Unterschiede lassen sich durch die verschiedene, den Wanderungsgeschwindigkeiten entsprechende Größe der Na- und K-Ionen erklären. Die genauere Größenermittlung der Träger von Blutlaugensalzlösungen zeigte sich außerordentlich erschwert, weil Schwankungen der bei konstanten Erzeugungsbedingungen entwickelten Trägermengen sich störend bemerkbar machten.

Für die Oberfläche von Blutlaugensalzlösung lassen sich in Parallele zu derjenigen von Kochsalzlösung einige Anhaltspunkte gewinnen. Die räumliche Erstreckung der Doppelschicht läßt sich annähernd festlegen.

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Hrn. Geheimrat Prof. Lenard und Hrn. Prof. Dr. Becker im Radiologischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt. Für das stets erwiesene, fördernde Interesse möchte ich beiden Herren meinen herzlichsten Dank aussprechen.

München, Physikal. Institut der Technischen Hochschule.
November 1924.

(Eingegangen 14. Januar 1925.)

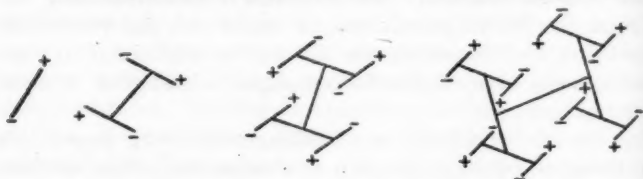
5. *Rechnung mit Polsystemen; Kristallgruppen und Kristalldynamik;* von E. Waelsch.

(Hierzu Tafel VIII.)

Maxwells Polsystem α -ter Ordnung besteht aus α Punkten einer Kugelfläche¹⁾; zu ihm gehört nach Maxwell ein *singulärer Punkt* α -ter Ordnung, der aus *Dipolen* besteht.²⁾ Die folgende *Rechnung mit Polsystemen*³⁾ ist daher auch eine Rechnung mit singulären Punkten: Zwei Polsysteme gleicher Ord-

1) Vgl. Elektr. u. Magnet. I. Kap. IX.

2) Im folgenden sind singuläre Punkte 1. bis 4. Ordnung gezeichnet:



3) Diese Rechnung kann begründet werden, indem einem α -Pol (Polsystem α -ter Ordnung) ein Polynom 2α -ten Grades einer Veränderlichen zugeordnet wird und weiter wie in des Verf. Arbeit: „Polynomialvektoranalyse u. Kugelfunktionen“, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 3. 1923 (die in folgendem unter „P.“ zitiert wird), und „Vektoranalysen des drei- und vierdimensionalen Raumes“, Jahrb. d. dtsh. Math.-Verein. 1923. Das dort verwendete „ α -Bein“ besteht aus α Vektoren, die von O nach den Polen des Polsystems α -ter Ordnung gehen; an Stelle der dortigen „Vielbeinrechnung“ tritt hier die Rechnung mit Polsystemen.

An Stelle des Polsystems α -ter Ordnung kann auch das Punktsystem gesetzt werden, welches aus dem Polsystem entsteht, indem jeder seiner α Pole mit einer positiven Zahl multipliziert wird (d. h. wenn er auf derselben Geraden durch O bleibend, seinen Abstand von O ändert), wenn nur das Produkt dieser Zahlen gleich 1 ist. Ebenso bleibt der singuläre Punkt sich äquivalent, wenn „Achsen“ und „Moment“ sich nicht verändern.

nung können addiert werden und aus zwei Polsystemen kann eine Anzahl von Produkten gebildet werden, die wieder Polsysteme sind.

Die *Tensorgrößen der Kristallphysik* können dann durch Polsysteme oder singuläre Punkte bestimmt und mit Hilfe dieser Rechnung berechnet werden, und zwar alles in gegenüber Drehstreckungen invarianter Weise, d. h. gegenüber Drehungen um den Anfangspunkt O und gegenüber Änderungen der Längeneinheit. Es geschieht dies beispielsweise im folgenden für sämtliche Ausdrücke der Energien, die W. Voigt in seinem Lehrbuche der Kristallphysik betrachtet und für das kubische Potential¹⁾ bei der Kristallelastizität.²⁾ Es ergibt sich eine *Synthese der Tensorgrößen* aus Polsystemen oder aus *singulären Punkten*, oder letzten Endes aus *Dipolen*.

Aber auch nach anderen Richtungen ist diese Darstellung von Tensorgrößen von Bedeutung:

Helmholtz hat die potentielle Energie eines *isotropen Mediums* in eine *Normalform* gebracht, zu dem Zwecke, denjenigen Teil der Energie, der allein von der Dilatation des Volumelements herrührt³⁾, zu trennen von demjenigen Teil, der allein von dessen Gestaltsveränderung abhängt. Dies ist eine prinzipielle Darstellung einer sehr speziellen Tensorgröße, welche durch die obige Synthese auf beliebige Tensorgrößen verallgemeinert wird, indem diese Größen in invarianter Weise in Teile zerlegt werden, die von Verbindungen invarianter Polsysteme der Erreger abhängen.

Ferner braucht die Energie nicht erst nach *Kugelfunktionen* niedrigster Ordnung entwickelt zu werden, einer Forderung Voigts entsprechend⁴⁾, oder nach aus Kugelfunktionen abgeleiteten Größen, weil dies hier schon im Ansatz geschieht.

1) Vgl. W. Voigt, „Über eine anscheinend notwendige Erweiterung der Elastizitätstheorie“, Wied. Ann. 52. S. 536 u. C. Somigliana, „Sul potent. elast.“, Ann. di mat. 3. t. VII. p. 192.

2) Vgl. E. Waelsch, „Über mehrfache Vektoren und ihre Produkte sowie deren Anwendung in der Elastizitätstheorie“, Wien. Monatshefte f. Math. u. Phys. 17. 1906 u. Compt. rend., „Extens. de l'algèbre vect. etc.“ (1906).

3) Vgl. Vorlesungen II. S. 120 u. E. Waelsch, a. a. O.

4) Vgl. insbesondere „Lehrb. d. Kristallphys.“ S. 121.

Analoges gilt nicht nur bei dem Skalar Energie sondern auch bei allen anderen Tensorgrößen.

Die Polsysteme werden in *polare* und *axiale* eingeteilt und dann nach den 32 kristallographischen Gruppen klassifiziert. Hierauf werden die Energien bei den einzelnen Erscheinungen am Kristall für die besonderen Symmetrien hergestellt. Es ergibt sich, welches *Minimum physikalischer Symmetrien die geometrische Symmetrie bestimmt*, also gewissermaßen eine Umkehrung des F. Neumannschen kristallographischen Grundgesetzes.

Die drei Teile, in welche M. Born¹⁾ die innere *Energie des Kristallgitters* zerlegt, werden unter Verwendung des Bornschen Ansatzes und Gedankengangs neu dargestellt und ebenfalls in invarianter Weise weiter zerlegt, so daß sich zehn Teile der Energie ergeben. Diese sind strukturell verschiedene *Verbindungen der 7 die Energie des Gitters bestimmenden Polsysteme und der 3 anschaulich verschiedenen Teile der erregenden Verzerrung*: der Gestaltsveränderung, der Rotation und der Dilatation des Volumelements. Zum Schlusse werden die besonderen Fälle der einfachen Dehnung, der Doppelscherung²⁾ und der *Zentralkräfte* behandelt.

§ 1. Rechnung mit Polsystemen oder singulären Punkten.

1. Die Vektoren und Kugelflächen des folgenden haben den Punkt O zum Anfangs- bzw. Mittelpunkt. Der Vektor \mathbf{r} hat den Punkt oder Pol \mathbf{r} zum Endpunkt.

Mit \mathfrak{A} werde das *Polssystem*, der *Vielpol*, α -ter Ordnung oder der α -Pol bezeichnet, der aus α Punkten oder Polen der Kugelfläche vom Radius a besteht. Ein solcher α -Pol hat $2\alpha + 1$ Konstante, die seiner α Pole auf der Kugelfläche und deren Radius a .

Der α -Pol \mathfrak{A} soll gleich gesetzt werden jedem anderen, der aus ihm entsteht, indem eine gerade Anzahl seiner Pole durch ihre diametralen ersetzt werden. Geschieht dies mit einer ungeraden Anzahl der Pole von \mathfrak{A} , so entsteht $-\mathfrak{A}$.

Ein Punkt \mathbf{r} ist ein 1-Pol, ein Skalar ein 0-Pol.

1) Siehe M. Born, „Dynamik der Kristallgitter“, Leipzig, Teubner, 1915 u. *Enz. d. math. Wissensch.* 5. Heft 4.

2) Vgl. H. Helmholtz, *a. a. O.*, S. 47.

Der Pol χ α -mal genommen ist ein α -Pol, der als „ α -facher Pol“ bezeichnet werden soll.

Vektoren und Skalare werden bekanntlich in *axiale* und *polare* unterschieden, je nachdem sie bei Inversion an O das Zeichen ändern oder nicht; dies kann und muß auch bei Vielpolen geschehen. Z. B. sind Vielpole, die aus lauter *polaren 1-Polen* bestehen, axial oder polar, je nachdem sie gerader oder ungerader Ordnung sind. Oder: ein 3-Pol ist axial, wenn er aus 2 polaren und 1 axialen oder aus 3 axialen Teilpolen besteht.

2. a) Zwei α -Pole können addiert werden, d. h. zu den beiden α -Polen $\mathfrak{A}, \mathfrak{A}'$ gehört ein dritter, so daß gesetzt werden kann:

$$(1) \quad \mathfrak{A} + \mathfrak{A}' = \mathfrak{A}''.$$

b) Aus dem α -Pol \mathfrak{A} und dem β -Pol \mathfrak{B} , der aus β Polen der Kugelfläche vom Radius b besteht, läßt sich eine Anzahl von Vielpolen bilden, welche „*Produkte*“ von \mathfrak{A} und \mathfrak{B} genannt und bezeichnet werden sollen mit

$$\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B}, \text{ gelesen „}\mathfrak{A} \text{ in } \mathfrak{B}\text{“},$$

wobei \mathfrak{z} eine nicht negative ganze Zahl ist, die höchstens gleich ist der kleineren der Zahlen α, β . Dieses Produkt ist ein $(\alpha + \beta - \mathfrak{z})$ -Pol.

So hat man für die beiden 1-Pole a, b die Produkte

$$a \cdot b, \quad a \cdot b, \quad a \cdot b.$$

Hierbei ist der 1-Pol $a \cdot b = a \times b$ gleich dem vektorischen Produkt der beiden Vektoren a, b

der Skalar $a \cdot b = 2a \cdot b$ gleich ihrem doppelten gewöhnlichen skalaren Produkt,

der 2-Pol $a \cdot b$ besteht aus den beiden Polen, welche auf den Trägern der Vektoren a, b liegen und auf der Kugelfläche vom Radius \sqrt{ab} .

Es soll gesetzt werden $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{A} \mathfrak{B}$. Ferner: $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A} = \mathfrak{A}^2$, $\mathfrak{A}^3 \cdot \mathfrak{A} = \mathfrak{A}^3$ usw.

Ferner soll der Skalar $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}'$, wo $\mathfrak{A}, \mathfrak{A}'$ zwei α -Pole sind (es ist hier $\alpha + \beta - \mathfrak{z} = \alpha + \alpha - 2\alpha = 0$), auch „*Vollprodukt*“ der beiden α -Pole genannt und kürzer mit $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}'$ bezeichnet werden. Es ist dann für 1-Pole: $a \cdot a' = a \cdot a' = 2a \cdot a'$, das

Vollprodukt der 1-Pole also gleich ihrem doppelten skalaren Produkt.¹⁾

Aber auch die Produkte $\mathfrak{A}_{\alpha} \mathfrak{B}$ und $\mathfrak{A} \mathfrak{B}_{\beta}$ sollen „Vollprodukte in bezug auf \mathfrak{A} bzw. \mathfrak{B} “ genannt und das eine sowie auch das andere mit $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B}$ bezeichnet werden.

c) Es gelten die Regeln:

$$(2) \quad \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{A} = \pm \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B}$$

je nachdem α gerade oder ungerade;

$$(3) \quad \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A} = 0,$$

wenn α ungerade.

Ist c eine Konstante, so ist:

$$(4) \quad (c \mathfrak{A}) \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{A} \cdot (c \mathfrak{B}) = c (\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B}).$$

Ist $\gamma \equiv \alpha + \beta$, so ist:

$$(5) \quad (\mathfrak{C} \cdot \mathfrak{A}) \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{C} \cdot (\mathfrak{A} \mathfrak{B}).$$

d) Ist \mathfrak{A} ein beliebiger α -Pol, so ist

$$(6) \quad X^{\alpha} = \mathfrak{A} \cdot \mathfrak{r}^{\alpha}$$

die allgemeine Kugelfunktion X^{α} der Koordinaten des Punktes \mathfrak{r} mit $2\alpha + 1$ Konstanten²⁾, denen von \mathfrak{A} .

1) Dieses Produkt $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}'$ wird, obzwar es ein Skalar ist, nicht als „skalares“ Produkt der beiden Vielpole \mathfrak{A} , \mathfrak{A}' bezeichnet; denn dann wäre dieses skalare Produkt $\alpha \cdot \alpha'$ zweier 1-Pole gleich ihrem doppelten, gewöhnlich „skalar“ genannten Produkt.

2) Das ist die Form α -ter Ordnung der Koordinaten x , y , z , welche der Differentialgleichung $\partial^2/\partial x^2 + \dots = 0$ genügt. Maxwell hat a. a. O. diese Funktion definiert als:

$$X^{\alpha} = c r^{2\alpha+1} \frac{\partial}{\partial h_1} \frac{\partial}{\partial h_2} \dots \frac{\partial}{\partial h_{\alpha}} \frac{1}{r}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

wo h_{α} die Richtungen nach den Polen eines α -Pols sind. Die obige Definition von X^{α} vermeidet den Durchgang durch das irrationale $1/r$.

Wird in $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{r}^{\alpha}$ der α -fache Pol \mathfrak{r}^{α} durch andere Vielpole ersetzt, so ergibt sich eine aus der Kugelfunktion „abgeleitete Kugelfunktion“ oder eine „Polare“ derselben, z. B.:

$$\mathfrak{A} \cdot (\mathfrak{B} \mathfrak{r}^{\gamma}) = (\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B}) \cdot \mathfrak{r}^{\gamma}, \quad \mathfrak{A} \cdot (\mathfrak{B} \mathfrak{C}),$$

wobei $\alpha = \beta + \gamma$; oder $\mathfrak{A} \cdot (\mathfrak{B} \mathfrak{C} \mathfrak{D})$ mit $\alpha = \beta + \gamma + \delta$ usw.

Zur besseren Durchsichtigkeit der bei den angeführten Produktbildungen verwendeten Verknüpfungen verhilft vielleicht die *Fiktion*, als ob ein Pol zwei „Valenzen“, besser „Quasivalenzen“ hätte, und demnach ein α -Pol 2α Valenzen. In dem Produkte $\mathfrak{A} : \mathfrak{B}$ binden sich dann α Valenzen des 2α -valenten α -Pols \mathfrak{A} mit α Valenzen des 2β -valenten β -Pols \mathfrak{B} , so daß das Produkt $\mathfrak{A} : \mathfrak{B}$ noch $2\alpha + 2\beta - 2\alpha = 2(\alpha + \beta - \alpha)$ Valenzen behält, und ihm ein $(\alpha + \beta - \alpha)$ -Pol zugewiesen wird. In den Vollprodukten $\mathfrak{A}_{2\alpha} \mathfrak{A}'$, $\mathfrak{A}_{2\alpha} \mathfrak{B}$, $\mathfrak{A}_{2\beta} \mathfrak{B}$ sind bzw. die 2α Valenzen der beiden α -Pole \mathfrak{A} , \mathfrak{A}' , wie die von \mathfrak{A} und \mathfrak{B} abgesättigt. Die obige Regel: $(\mathfrak{C} \cdot \mathfrak{A}) \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{C} \cdot (\mathfrak{A} \mathfrak{B})$ läßt sich wie folgt aussprechen: Werden 2α Valenzen des 2γ -valenten \mathfrak{C} durch \mathfrak{A} abgesättigt, und von den übrigbleibenden 2β durch \mathfrak{B} , so ergibt sich dasselbe, wie wenn \mathfrak{C} sich mit den $2\alpha + 2\beta$ Valenzen des $(\alpha + \beta)$ -Pols $\mathfrak{A} \mathfrak{B}$ absättigt.

§ 2. Synthese von Tensorgrößen der Kontinuumstheorie.

3. Zunächst sollen einige einfache Beispiele behandelt werden.

a). Die *kinetische Energie eines Kreisels* ist ein in der momentanen Rotation r quadratischer Skalar. Daher werden zunächst die möglichen, in r quadratischen Produkte:

$$r_2 r = r \cdot r, r_0 r = r^2$$

gebildet. Diesen werden der „Trägheitsnullpol oder -skalar“ θ bzw. „Trägheitszweipol“ \mathfrak{z} gegenübergestellt, mit welchen sie sich zu den Vollprodukten, den Teilen $r_2 r \theta = r \cdot r \theta$ bzw. $r^2 \cdot \mathfrak{z}$ der kinetischen Energie absättigen, die schließlich ist: $r \cdot r \theta + r^2 \cdot \mathfrak{z}$. Die Trägheit des Kreisels ist demnach gegeben durch θ, \mathfrak{z} , deren 6 Konstanten die des Tensortripels der Trägheit sind.

Ist $\mathfrak{z} = 0$, so liegt ein Kugelkreisel vor; daher gibt \mathfrak{z} die Abweichung von diesem. Ist \mathfrak{z} ein zweifacher Pol $= a^2$, so ist der Kreisel zweiaxig mit der Hauptachse a .¹⁾

b) Eine *Affinität* weist einem 1-Pol \mathfrak{x} einen 1-Pol \mathfrak{x}' linear zu. Um sie aufzubauen, werden die möglichen Produkte von \mathfrak{x} mit Polsystemen gebildet, welche Produkte wieder 1-Pole sind, das sind: $\mathfrak{x}_0 \theta = \mathfrak{x} \theta$, $\mathfrak{x}_1 r$, $\mathfrak{x}_2 \mathfrak{z} = \mathfrak{x} \cdot \mathfrak{z}$. Dann ist die Affinität gegeben durch die Gleichung:

$$(7) \quad \mathfrak{x}' = \mathfrak{x} \theta + \mathfrak{x}_1 r + \mathfrak{x}_2 \mathfrak{z}.$$

Sie besitzt die 9 Konstanten von θ, r, \mathfrak{z} .

1) Vgl. E. Waelsch, „Zweibein und Kreisel“, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 1925.

Die infinitesimale Verzerrung \mathfrak{B} ist demnach gegeben durch die Gleichung:

$$(8) \quad u = a + \varepsilon \theta + \varepsilon_1 r + \varepsilon_2 \mathfrak{z},$$

wo u der Verzerrungsvektor ist, a der Vektor der *Translation*. Es läßt sich zeigen, daß die „bestimmenden“ Polsysteme der Verzerrung: θ , r , \mathfrak{z} jedes voll, bzw. die durch \mathfrak{B} hervorgerufene *Dilatation*, *Rotation*, *Gestaltsveränderung* des Volumenelements bestimmen.¹⁾

Ist die Verzerrung eine einfache *Dehnung* längs des Einheitsvektors e und der Dilatation τ , so ist

$$u = \frac{1}{2} \tau \varepsilon \cdot e e = \frac{1}{2} \tau \varepsilon + \frac{1}{2} \tau \varepsilon \cdot e^2.$$

Demnach ist für diese Dehnung:

$$\theta = \frac{1}{2} \tau, \quad \mathfrak{z} = \frac{1}{2} \tau e^2.$$

Für eine *Doppelscherung* ist $\theta = 0$, und es sind die Richtungen von O nach den Polen von \mathfrak{z} aufeinander senkrecht. Demnach kann

1) Denn es ist zunächst aus (7) der Skalar (Fußnote 2, S. 553)

$$\varepsilon' \cdot \eta = \varepsilon \cdot \eta \theta + [\varepsilon_1 r \cdot \eta] \eta_1 \varepsilon \cdot r + [\varepsilon_2 \mathfrak{z} \cdot \eta] \varepsilon \eta \cdot \mathfrak{z}.$$

Wird hier ε mit η vertauscht und addiert, so fällt wegen $\eta_1 \varepsilon \cdot r = -\varepsilon_1 \eta \cdot r$ das Glied mit r aus. Daher gibt $\varepsilon' = \varepsilon \theta + \varepsilon_2 \mathfrak{z}$ den symmetrischen Teil \mathfrak{S} und r die Rotation von \mathfrak{B} . Der 2-Pol \mathfrak{z} besteht ferner aus den Polen p , q , so daß, wenn $\mathfrak{z} = p q$, $p \cdot p = q \cdot q = P$, $p \cdot q = Q$ gesetzt wird, da „P.“ [14] $\varepsilon \cdot (p q) = \frac{1}{2} p \cdot \varepsilon q + \frac{1}{2} q \cdot \varepsilon p - \frac{2}{3} Q \varepsilon$, gilt:

$$\varepsilon' = \frac{1}{2} p \cdot \varepsilon q + \frac{1}{2} q \cdot \varepsilon p + (\theta - \frac{2}{3} Q) \varepsilon.$$

Ist dann $\varepsilon = p_1 q$, $p \pm q$, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= p_1 q [\sigma_1 = \theta - \frac{2}{3} Q], (p \pm q) \theta + (p \pm q) \cdot (p q) \\ &= (p \pm q) [\sigma_{2,3} = \theta + \frac{1}{3} Q \pm P]. \end{aligned}$$

Die Vektoren $p_1 q$, $p \pm q$ multiplizieren sich demnach bei \mathfrak{S} nur mit $\sigma_{1,2,3}$, liegen daher auf den Hauptachsen, und die zugehörigen Hauptdilatationen sind $\sigma_{1,2,3}$. Die durch \mathfrak{S} bewirkte Dilatation des Volumenelements ist aber bekanntlich $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$, also $= \theta$, so viel wie für die Teilverzerrung $\eta' = \theta \varepsilon$ von \mathfrak{S} . Durch r , θ ist folglich die durch die Verzerrung \mathfrak{B} hervorgerufene Rotation bzw. Dilatation des Volumelements voll gegeben, durch den 2-Pol \mathfrak{z} daher allein dessen Gestaltsveränderung.

2) Es ist (vgl. „P.“ a. a. O., Formel [14]):

$$(a b) \cdot c = a \cdot c b + b \cdot c a - \frac{2}{3} a \cdot b c;$$

daher:

$$\varepsilon \cdot (i j) = \varepsilon \cdot i j + \varepsilon \cdot j i - \frac{2}{3} [i \cdot j = 0] \varepsilon$$

und

$$\varepsilon \cdot e e = e^3 \cdot \varepsilon + \frac{2}{3} [e \cdot e = 1] \varepsilon.$$

gesetzt werden, wenn i, j, k drei paarweise aufeinander senkrechte Einheitsvektoren sind: $\mathfrak{z} = \varphi ij$ und

$$u = \varphi \mathfrak{z} \cdot (i j) = \varphi (\mathfrak{x} \cdot i j + \mathfrak{x} \cdot j i) = 0.$$

Ein *Tensor zweiter Stufe* ist sowie die aus ihm abgeleitete Affinität auch durch $\theta, \tau, \mathfrak{z}$ bestimmt; für einen solchen symmetrischen Tensor ist $\tau = 0$.

Um hierzu ein physikalisches Beispiel zu geben: Ist der symmetrische Tensor zweiter Stufe jener der *Dielektrizitätskonstanten*, so liegt, wie sich zeigen läßt, der 2-Pol \mathfrak{z} auf den primären, der 2-Pol $2\theta \mathfrak{z} + \mathfrak{z} \mathfrak{z}$ auf den sekundären optischen Achsen, der 3-Pol $\mathfrak{z} \mathfrak{z} \mathfrak{z}$ auf den Hauptachsen.

c) Die 21-konstantige, elastische, potentielle *Energie* eines Kristalls in der *Kontinuumstheorie* ist quadratisch in der rotationsfreien infinitesimalen Verzerrung, die nach b) durch θ, \mathfrak{z} bestimmt ist. Um sie zu finden, werden die in θ und \mathfrak{z} möglichen quadratischen Verbindungen: $\theta^2, \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z}, \theta \mathfrak{z}, \mathfrak{z} \mathfrak{z} \mathfrak{z}, \mathfrak{z}^3$ gebildet und die Vollprodukte dieser mit den „elastischen Polsystemen“, welche die Kristallelastizität bestimmen, nämlich die 0-Pole σ, σ' , 2-Pole $\mathfrak{z}, \mathfrak{z}'$, den 4-Pol \mathfrak{B} , die zusammen die $2 \cdot 1 + 2 \cdot 5 + 9 = 21$ -Konstanten haben.

Die Energie ist dann:

$$(9) \quad \theta^2 \sigma + \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} \sigma' + \theta \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} + (\mathfrak{z} \mathfrak{z} \mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{z}' + \mathfrak{z}^3 \cdot \mathfrak{B}.$$

Von diesen 5 Teilen rührt der 1. allein von der Volumdilatation her, der 2., 4., 5. allein von der Gestaltsveränderung, der 3. von beiden.

Für ein isotropes Medium verschwinden $\mathfrak{z}, \mathfrak{z}', \mathfrak{B}$ und die Energie wird zu $\theta^2 \sigma + \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} \sigma'$; sie erscheint demnach zerlegt in zwei Teile, die nur von der Dilatation bzw. der Gestaltsveränderung des Volumelements abhängen, welches der Helmholtzschen *Normalform* entspricht. Hierbei sind σ, σ' die beiden Elastizitätskonstanten.

Im Falle der *Isotropieachse*, die den Vektor a enthält, sind $\mathfrak{z}, \mathfrak{z}', \mathfrak{B}$ mehrfache Pole: $\lambda a, \lambda' a^2, \mu a^4$ und die Energie wird nach (9) zu:

$$\theta^2 \sigma + \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} \sigma' + \lambda \mathfrak{z} \cdot a^2 + \lambda' (\mathfrak{z} \mathfrak{z} \mathfrak{z}) \cdot a^3 + \mu \mathfrak{z}^3 \cdot a^4,$$

1) Vgl. Fußnote 2, S. 540.

2) Demnach ist, wenn u, v, w die Koordinaten ξ, η, ζ bzw. x, y, z haben: $\xi = \varphi y, \eta = \varphi x, \zeta = 0$, weshalb (vgl. Helmholtz, a. a. O.) diese Verzerrung eine Doppelscherung ist.

wo jetzt (vgl. Art. 2, d):

$$\delta \cdot a^2, (\delta; \delta) \cdot a^2, \delta^2 \cdot a^4$$

Kugelfunktionen von a oder aus solchen abgeleitet sind.¹⁾

Bei einfacher Dehnung ist im allgemeinen Falle (vgl. b))

$$\theta = \frac{1}{2} \tau, \quad \delta = \frac{1}{2} \tau e^2, \quad \delta; \delta = \frac{1}{2} \tau^2 e^2, \quad \delta \cdot \delta = \frac{1}{2} \tau^2,$$

so daß hier die Energie wird zu:

$$\tau^2 \left\{ \frac{1}{2} \sigma + \frac{1}{2} \sigma' + \frac{1}{6} e^2 \cdot [\mathfrak{E} = \mathfrak{B} + \mathfrak{B}'] + \frac{1}{4} e^4 \cdot \mathfrak{B} \right\},$$

worin $e^2 \cdot \mathfrak{E}$, $e^4 \cdot \mathfrak{B}$ Kugelfunktionen 2. bzw. 4. Ordnung von e , Kugelflächenfunktionen, sind.

d) Der Teil des *kubischen elastischen Potentials*, der dritten Grades in der Verzerrung ist, und der 56 Konstanten besitzt, wird gefunden, indem (vgl. c)) aus θ, δ zunächst die möglichen Produkte dritten Grades gebildet werden. Diese sind aus θ oder aus θ und aus δ gebildet²⁾:

$$\theta^3, \theta^2 \delta, \theta \delta^2, \theta \delta, \theta g_2,$$

und aus δ allein gebildet:

$$\delta^3, \delta^2; \delta, \delta^2; \delta, \delta^2; \delta; \delta^2; \delta; \delta \delta, \delta; \delta, \delta; \delta, \delta; \delta; \delta, g_2, g_2 \delta.$$

Nun gelten die Relationen³⁾:

$$\delta^2; \delta = 0, \quad \delta^2; \delta = \frac{1}{2} \theta \delta, \quad \delta^2; \delta = \frac{1}{2} \theta, \quad \delta^2 \cdot \delta = \frac{1}{2} \theta g_2 \delta, \quad \delta; \delta = \frac{1}{2} g_2 \delta, \\ \delta; \delta = 0.$$

Die *linear unabhängigen* Produkte dritten Grades in θ, δ sind daher:

$$\theta^3, \theta^2 \delta, \theta \delta^2, \theta \delta, \theta g_2; \delta^3, \theta, g_2 \delta, \delta \delta, g_2.$$

Diesen werden Vielpole entsprechend gleicher Ordnung gegenübergestellt, und die Vollprodukte gegenüberstehender Vielpole addiert, wodurch sich der fragliche Teil des kubischen Potentials ergibt als

$$\theta^3 \mu + \theta g_2 \mu' + g_2 \mu'' + \theta^2 \delta \cdot \mathfrak{B} + \theta \delta \delta \cdot \mathfrak{B}' + g_2 \delta \cdot \mathfrak{B}'' + \theta \cdot \mathfrak{D} + \theta^2 \delta^2 \cdot \mathfrak{B} + \delta^3 \cdot \mathfrak{E}.$$

1) E. Beltrami hat (vgl. „Note fisicomat.“, Rend. mat. di Palermo t. 3. p. 74 u. C. Somigliana, „Sul potenziale elastico“, Ann. di mat. (3) VII. S. 129) in diesem Falle der Isotropieachse diese Energie in 5 Teile zerlegt, welche lineare Verbindungen der obigen 5 Teile sind.

2) Nach „P.“, Formel (17), (15) ist, da $e \cdot e = 2$:

$$e^2; e^2 = \frac{1}{2} e^2, \quad e^2 \cdot e^2 = \frac{1}{2}.$$

3) Es soll im folgenden der Kürze wegen (und in Übereinstimmung mit der binären Invariantentheorie, vgl. auch E. Waelsch, „Zweibein und Kreisel“) gesetzt werden:

$$\delta; \delta = 2 \delta, \quad \delta \cdot \delta = 2 g_2, \quad (\delta; \delta) \cdot \delta = 2 \delta \cdot \delta = 3 g_2, \quad \delta; \delta = \frac{1}{2} \theta.$$

4) Wie sich mit Hilfe der Darstellung der Produkte durch Derivate („P.“ Art. 3) zeigen läßt.

Hier haben die 0-Pole μ , die 2-Pole β , der 3-Pol \mathfrak{D} , der 4-Pol \mathfrak{B} und der 6-Pol \mathfrak{S} die 56 Konstanten.

Die ersten 3 Glieder geben das kubische elastische Potential für ein isotropes elastisches Medium, die 3., 6., 7. und 9. Glieder hängen nur von der Gestaltsveränderung ab.

4. Nach diesen Beispielen sollen systematisch *Skalare* aufgebaut werden, die in *Skalaren*, *Vektoren* (d. s. Tensoren 0. und 1. Stufe) und *Tensoren zweiter Stufe* \mathfrak{X}_2 linear bzw. quadratisch sind. Es soll bezeichnet werden: Ein Skalar, der linear ist in zwei Tensoren mit S_{ik} , wo i, k die Stufen 0, 1, 2 der beiden Tensoren angeben, und der Skalar, der quadratisch ist in einem solchen Tensor mit S_i^2 .

Der in dem Skalar σ und dem Vektor ξ lineare Skalar ist $S_{01} = \sigma \xi \cdot a$, da $\sigma \xi$ das einzige mögliche Produkt von σ und ξ ist. Diesem wird ein Vektor a gegenübergestellt.

Der Skalar S_{11} , der linear ist in den zwei Vektoren ξ, η ergibt sich, indem die möglichen Produkte: $\xi \cdot \eta$, $\xi_i \eta$, $\xi \eta_i$ dieser Vektoren gebildet und ihnen die Vielpole θ, r, \mathfrak{z} entsprechend gleicher Ordnung gegenübergestellt werden. Es ist dann:

$$(10) \quad S_{11} = \xi \cdot \eta \theta + (\xi_i \eta) \cdot r + (\xi \eta_i) \cdot \mathfrak{z}$$

und S_{11} hängt, wie es sein muß, von 9 Konstanten ab, nämlich von denen der θ, r, \mathfrak{z} . S_{11} wird symmetrisch in ξ, η , wenn $r = 0$. S_{11} wird antisymmetrisch, wenn $\theta = 0$, $\mathfrak{z} = 0$ (vgl. Art. 3, b)).

Für S_{02} , S_{12} und S_{22} sei τ ein Skalar, ξ ein Vektor und $\mathfrak{X}_2, \mathfrak{X}_2'$ seien zwei Tensoren zweiter Stufe, die bzw. durch die Polsysteme θ, r, \mathfrak{z} und $\theta', r', \mathfrak{z}'$ nach obigen bestimmt erscheinen. Dann werden die möglichen Produkte von τ und ξ mit θ, r, \mathfrak{z} und von θ, r, \mathfrak{z} mit $\theta', r', \mathfrak{z}'$ gebildet, und es ist, geordnet nach der Ordnung der Vielpole, wo jetzt der obere Index die Ordnung des Vielpoles anzeigt:

$$(11) \quad S_{02} = \tau \theta p^{(0)} + \tau r \cdot p^{(1)} + \tau \mathfrak{z} \cdot p^{(2)},$$

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} S_{12} &= \xi \cdot r \mathfrak{A}^{(0)} + \theta \xi \cdot \mathfrak{A}^{(1)} + (\xi_i r) \cdot \mathfrak{B}^{(1)} + (\xi \cdot \mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{C}^{(1)} \\ &\quad + (\xi r) \cdot \mathfrak{A}^{(2)} + (\xi_i \mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{B}^{(2)} + (\xi \mathfrak{z}) \cdot \mathfrak{A}^{(3)}, \end{aligned} \right.$$

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} S_{22} &= \theta \theta' a^{(0)} + r \cdot r' b^{(0)} + \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z}' c^{(0)} + \theta r' \cdot a^{(1)} + \theta' r \cdot b^{(1)} \\ &\quad + (r_i r') \cdot c^{(1)} + (r \cdot \mathfrak{z}') \cdot b^{(1)} + (r' \cdot \mathfrak{z}) \cdot c^{(1)} + (\mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z}') \cdot f^{(1)} \\ &\quad + (r \mathfrak{z}') \cdot a^{(3)} + (r' \mathfrak{z}) \cdot b^{(3)} + (\mathfrak{z} \mathfrak{z}') \cdot c^{(3)} + (\mathfrak{z} \mathfrak{z}') \cdot a^{(4)}. \end{aligned} \right.$$

Hier haben die Vielpole p die 9, die Vielpole \mathfrak{A} , \mathfrak{B} , \mathfrak{C} zusammen die 27 und die a bis f die 81 Konstanten der allgemeinen Skalare S_{02} bzw. S_{12} und S_{22} .¹⁾

Der Skalar S_2^2 , der quadratisch ist in \mathfrak{X}_2 ergibt sich aus S_{22} für $\theta' = \theta$, $r' = r$, $\delta' = \delta$ als

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} S_2^2 &= \theta^2 a^{(0)} + r \cdot r b^{(0)} + \delta \cdot \delta c^{(0)} + \theta r \cdot g^{(1)} + (r \cdot \delta) \cdot b^{(1)} + \theta \delta \cdot g^{(2)} \\ &\quad + r^2 \cdot i^{(2)} + (\delta \cdot i \cdot r) \cdot g^{(2)} + (\delta \cdot \delta) \cdot f^{(2)} + r \delta \cdot b^{(3)} + \delta^2 \cdot a^{(4)}. \end{aligned} \right.$$

Sind insbesondere die \mathfrak{X}_1 , \mathfrak{X}_2' symmetrisch, also $r = 0$, $r' = 0$, so werden die Skalare S_{02} , S_{12} , S_{22} bzw. zu

$$(15) \quad S_{02} = r \theta p^{(0)} + r \delta \cdot p^{(2)},$$

$$(16) \quad S_{12} = \theta \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{A}^{(1)} + (\mathfrak{E} \cdot \delta) \cdot \mathfrak{C}^{(1)} + (\mathfrak{E} \cdot \delta) \cdot \mathfrak{B}^{(2)} + (\mathfrak{E} \cdot \delta) \cdot \mathfrak{A}^{(3)},$$

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} S_{22} &= \theta \theta' a^{(0)} + \delta \cdot \delta' i^{(0)} + \theta \delta' \cdot a^{(2)} + \theta' \delta \cdot b^{(2)} + (\delta \cdot \delta') \cdot f^{(1)} \\ &\quad + (\delta \cdot \delta') \cdot f^{(2)} + (\delta \cdot \delta') \cdot c^{(3)} + (\delta \cdot \delta') \cdot a^{(4)}. \end{aligned} \right.$$

Ist S_2^2 quadratisch in einem symmetrischen \mathfrak{X}_2 ($r = 0$), so folgt aus S_{22} :

$$(18) \quad S_2^2 = \theta^2 a^{(0)} + \delta \cdot \delta c^{(0)} + \theta \delta \cdot g^{(2)} + (\delta \cdot \delta) \cdot f^{(2)} + \delta^2 \cdot a^{(4)}.$$

Der in den allgemeinen \mathfrak{X}_2 , \mathfrak{X}_2' symmetrische Teil von S_{22} ergibt sich als $\frac{1}{2}(S_{22} + S_{22}')$, wo S_{22}' aus S_{22} durch Vertauschung von \mathfrak{X}_2 mit \mathfrak{X}_2' entsteht. Hierbei kann der Faktor $\frac{1}{2}$ in die konstanten Vielpole des Skalars hineingenommen werden, z.B. kann das Glied $\frac{1}{2}(\theta r' \cdot a^{(1)} + \theta' r \cdot b^{(1)})$ ersetzt werden durch $(\theta r' + \theta' r) \cdot p^{(1)}$. Dieser Teil von S_{22} ist auch der in \mathfrak{X}_2 , \mathfrak{X}_2' symmetrische Skalar S_{22}^s , so daß:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} S_{22}^s &= \theta \theta' a^{(0)} + r \cdot r' b^{(0)} + \delta \cdot \delta' c^{(0)} + (\theta r' + \theta' r) \cdot p^{(1)} + (r \cdot \delta' \\ &\quad + r' \cdot \delta) \cdot q^{(1)} + (\theta \delta' + \theta' \delta) \cdot p^{(2)} + (\delta \cdot i \cdot r' + r \cdot i \cdot \delta') \cdot q^{(2)} \\ &\quad + (r r') \cdot c^{(2)} + (\delta \cdot \delta') \cdot f^{(2)} + (r \delta' + r' \delta) \cdot r^{(3)} + (\delta \cdot \delta') \cdot a^{(4)}. \end{aligned} \right.$$

Der in \mathfrak{X}_2 , \mathfrak{X}_2' antisymmetrische Teil S_{22}^a von S_{22} , oder auch der in \mathfrak{X}_2 , \mathfrak{X}_2' antisymmetrische Skalar S_{22}^a ist $\frac{1}{2}(S_{22} - S_{22}')$; da $r \cdot i \cdot r' - r' \cdot i \cdot r = 2 r \cdot i \cdot r'$, $\delta \cdot i \cdot \delta' - \delta' \cdot i \cdot \delta = 2 \delta \cdot i \cdot \delta'$, ist

1) Die sämtlichen Glieder in den letzten der angegebenen Zerlegungen der S_2 sind Polaren von Kugelfunktionen (vgl. Fußnote 2, S. 588).

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} S_{22}^a &= (\theta r' - \theta' r) \cdot m^{(1)} + (r_i r') \cdot c^{(1)} + (r \cdot \delta' - r' \cdot \delta) \cdot n^{(1)} \\ &\quad + (\delta_i \delta') \cdot f^{(1)} + (\theta \delta' - \theta' \delta) \cdot n^{(2)} + (\delta_i r' - \delta' r) \cdot g^{(2)} \\ &\quad + (r \delta' - r' \delta) \cdot j^{(3)} + (\delta_i \delta') \cdot c^{(3,1)} \end{aligned} \right.$$

5. Die im vorstehenden behandelten Skalare ergeben sich bekanntlich in der Kontinuumstheorie bei den mannigfaltigsten Erscheinungen an Kristallen (S. W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphysik) als Dichten der freien Energien; etwa (15) bei mechanisch-thermischen, (16) bei piezoelektrischen Erscheinungen, (17) bei innerer Reibung, (18) bei Elastizität (s. oben Art. 3c)), ferner (14) bei der „allgemeinen“ Elastizität.²⁾ Sie haben bzw. die 6, 18, 36, 21, 45 Konstanten der sie bestimmenden „Materialvielpole“; z. B. vertreten die Vielpole $\alpha^{(0)}$ bis $\alpha^{(4)}$ in (18) die 21 Elastizitätskonstanten des Kristalls.

Die Materialnullpole geben die Isotropie, die anderen die Abweichung von dieser. Z. B. in (18) den Fall der elastischen Isotropie (s. Art. 3c)). Für die „allgemeine“ elastische Isotropie kommt nach (14) noch das Glied $r \cdot r b^{(0)}$ hinzu, welches dem „quasirigiden“ Medium Lord Kelvins zugehört.

§ 3. Kristallsymmetrische Polsysteme.

6. Die Frage nach den *kristallsymmetrischen* axialen und polaren Polsystemen, d. h. die eine der 32 kristallographischen Gruppen von Drehungen und Spiegelungen gestatten oder einer Isotropie zugehören, ist durch die beigegebene Tafel für Polsysteme 0. bis 4. Ordnung gelöst.³⁾

In dieser Tafel stehen in der ersten Zeile die Bezeichnungen α_a, α_p für den α -Pol, je nachdem er axial oder polar ist. In der ersten und zweiten Spalte steht die Nummer und das Symbol der kristallographischen Gruppe.⁴⁾ Das einem bestimmten Vielpol und einer bestimmten Gruppe entsprechende Rechteck enthält eine Darstellung jener Gestalt des Viel-

1) Diese Skalare S_{22}^a, S_{22}^p können auch gewonnen werden, indem aus θ, r, δ und θ', r', δ' die möglichen *symmetrischen* bzw. *antisymmetrischen* Verbindungen: $\theta\theta', r \cdot r', \dots \theta r' + \theta' r, \dots$ bzw. $\theta r' - \theta' r, \dots$ gebildet, ihnen konstante Vielpole gleicher Ordnung gegenübergestellt und die skalaren Produkte gegenüberstehender Vielpole addiert werden.

2) Vgl. H. Witte, Ann. d. Phys. 28. S. 235.

3) Damit auch nach Art. 2d) die Frage nach den Kugelfunktionen bis 4. Ordnung, welche die kristallographischen Gruppen gestatten.

4) Vgl. die an das Lehrb. d. Kristallphys. von W. Voigt angehängte 1. Tafel.

pols, welche diese Gruppe gestattet, dann, wenn diese Gestalt bei dem Vielpol das erstmalig auftritt; bei weiterem Auftreten derselben Gestalt wird nur die Gruppenzahl in dem betreffenden Rechteck links wiederholt. Wenn der Vielpol die Gruppe nicht gestattet, ist das Rechteck leer gelassen. Sonst sind noch die Rechtecke gleichgestalteter Vielpole durch lange Gleichheitszeichen verbunden. Die Zahl in der rechten oberen Ecke ist die Konstantenzahl des betreffenden Vielpoles. Der Punkt O liegt in der Zeichenebene II , in welche die xy -Ebene verlegt wird. Die positive x, y, z -Achse ist bzw. nach rechts, oben, vorn gerichtet. Es bedeuten: \bullet : den Punkt O , \circ : Pole in II , $+$: Pole in einer, \times : in einer anderen zu II parallelen Ebene, \bullet_α : einen α -fachen Pol auf der x -Achse.

Die Vielpole der Tafel können auch durch zu ihnen gleiche ersetzt werden (s. Art. 1), aber auch durch entgegengesetzt gleiche, die aus ihnen entstehen, indem einer der Teilpole durch seinen diametralen ersetzt wird. So treten an Stelle zur z -Achse symmetrischer Teil-2-pole zu II symmetrische Teil-2-pole und an Stelle des gleichseitigen Dreiecks von $3_1, 3_\alpha$ drei aufeinander folgende Ecken eines regulären Sechsecks usw.

Man verifiziert die Richtigkeit der in der Tafel angegebenen Gestalten leicht, indem man zeigt, daß sie tatsächlich die betreffende Gruppe gestatten, wobei zu bemerken ist, daß bei $2_p, 3_\alpha, 4_p$ angenommen werden kann, daß diese Vielpole je einen 1_α und sonst 1_p enthalten. Ferner ist zu bemerken, daß das Resultat einer Spiegelung eines 1_α an einer Ebene dasselbe ist wie das der Drehung von 1_α durch 180° um die zu der Ebene senkrechte Achse.

Daß sich aber gerade nur diese Gestalten für die betreffenden Gruppen ergeben, ist auch nicht schwer zu zeigen. Durch Rechnung kann dies in folgender Weise geschehen unter Zuhilfenahme der Bestimmung eines α -Pols durch ein Polynom 2α -ter Ordnung (s. „P.“) und der entsprechenden Darstellung von Drehungen und Spiegelungen:

Ein Pol ξ ist (s. „P.“ Art. 4) gegeben durch das Trinom

$$\xi \equiv a_0 v^3 + 2a_1 v + a_2.$$

Eine kristallographische Deckoperation ist gegeben durch das in r, u bilineare Polynom:

$$(21) \quad L \equiv (\gamma u + \delta) v - (\alpha u + \beta).$$

Sie ist Drehung bzw. Inversionsdrehung, je nachdem $\alpha\delta - \beta\gamma = \pm 1$. Durch sie übergeht ξ in den Pol ξ' mit dem Trinom¹⁾:

$$(22) \quad \xi' \equiv a_0 (\alpha v + \beta)^3 + 2a_1 (\alpha v + \beta)(\gamma v + \delta) + a_2 (\gamma v + \delta)^3 \equiv [\xi \cdot L^3]_u = v.$$

1) Aus diesem Trinom ist ersichtlich, daß in (21) die sämtlichen Zeichen von $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ gleichzeitig geändert werden dürfen, ohne daß sich ξ' , also die Deckoperation, ändert. Vgl. hier und im folgenden F. Klein, „Ikosaeder“.

Für die Inversion C ist $\alpha = \delta = i$, $\beta = \gamma = 0$. Für eine reelle Drehung bzw. Inversionsdrehung gilt $\delta = \pm \alpha$, $\gamma = \mp \beta$ und, wenn ω der Drehwinkel und l, m, n die Richtcosinus der Drehachse sind¹⁾:

$$\alpha = \cos \omega/2 + i n \sin \omega/2, -i \sin \omega/2 - n \cos \omega/2;$$

$$\beta = (l - i m) \sin \omega/2, (i l + m) \cos \omega/2.$$

Daher ergibt sich die folgende Tabelle, worin noch M die Drehung ist, welche die Koordinatenachsen zyklisch vertauscht:

	A_x^a	A_y^a	A_z^a	M	C	E_x	E_y	E_z	S_x	S_y	S_z
α	$\cos \frac{\pi}{n}$	$\cos \frac{\pi}{n}$	$\cos \frac{\pi}{n} + i \sin \frac{\pi}{n}$	$1/2(1 + i)$	i	0	0	-1	$i/\sqrt{2}$	$i/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}(1 + i)$
β	$\sin \frac{\pi}{n}$	$-i \sin \frac{\pi}{n}$	0	$1/2(1 - i)$	0	i	1	0	$-i/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
γ	$-i \sin \frac{\pi}{n}$	$-i \sin \frac{\pi}{n}$	0	$1/2(-1 - i)$	0	-i	1	0	$i/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0
δ	$\cos \frac{\pi}{n}$	$\cos \frac{\pi}{n}$	$\cos \frac{\pi}{n} - i \sin \frac{\pi}{n}$	$1/2(1 - i)$	i	0	0	1	$i/\sqrt{2}$	$i/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}(-1 + i)$

Der α -Pol mit dem Polynom (s. „P.“ Art. 5)²⁾: $\alpha^{(a)} \neq a_\sigma v^{2n-\sigma}$ übergeht bei der Deckoperation in den α -Pol mit dem Polynom:

$$\alpha^{(a)} \neq a_\sigma (\alpha v + \beta)^{2a-\sigma} (\gamma v + \delta)^\sigma = \{ \alpha^{(a)} \cdot L^a \}_{v=v}.$$

Für einen kristallsymmetrischen Vielpol ist für die einzelnen Deckoperationen der Gruppe, welche er gestattet: $\alpha^{(a)} \equiv \alpha^{(a)}$. Um die Gestalten aller solcher Vielpole zu finden, ist diese Identität für alle die Gruppe bestimmenden Operationen zu bilden, worauf sich die be-

¹⁾ Der Beweis für die Drehung kann (außerhalb der vorliegenden Methode) geführt werden unter Benutzung von Klein-Sommerfeld, „Kreisell“, S. 21: Wird („P.“ [19]): $\xi \equiv (x + iy)v^2 + 2ixv + (x - iy)$ gesetzt und $\eta \equiv (X + iY)v^2 + 2iZv + (X - iY)$, so ergibt sich nach obigem $\alpha = D = iC$, $\beta = A - iB$, $\gamma = -A - iB$, $\delta = D - iC$. Die Inversionsdrehung mit dem Winkel ω ist eine Drehung um $\omega + \pi$ mit nachfolgender C .

²⁾ Es wird hier wie im folgenden unter Benutzung von Einstein's abkürzender Bezeichnungsweise bei Summen, rechts über die gegenüber links hinzukommenden unteren und oberen Indizes summiert, was aber durch das besondere Gleichheitszeichen \neq ausgedrückt werden soll, da die Indizes recht oft nicht ausgeschrieben werden. Das Zeichen \equiv wird gesetzt, wenn die beiderseits stehenden Größen identisch sind.

sonderen Koeffizienten a_σ für die betreffende Gestalt und diese selbst ergeben.¹⁾

Aus der Tafel ist auch ersichtlich, welche Gestalten eines 0- bis 4-Poles ohne Rücksicht auf ihre Lage zu den Achsen auftreten können. Z. B. für 3-Pole: beliebige; aus einem beliebigen 2-Pol bestehende, auf dessen einer Symmetrielinie oder Symmetrieebene der dritte Pol liegt; rechtwinkelige, für welche die von O nach den drei Polen gehenden Vektoren paarweise aufeinander senkrecht stehen; ein gleichseitiges Dreieck bildende, dessen Ebene auch durch O gehen kann.

7. Die Energie einer Erscheinung an Kristallen ist ein axialer Skalar und ebenso auch jeder ihrer Teile, in die sie nach Art. 5 zerlegt werden kann. Jeder solche Teil ist das volle Produkt eines Materialvielpoles des Kristalls und eines aus dem Erreger oder aus den Erregern abgeleiteten Vielpoles. Nun läßt sich zeigen, daß, wenn das Vollprodukt zweier Vielpole axial ist, diese Vielpole gleichartig, also beide axial oder beide polar sein müssen und umgekehrt. Wenn also z. B. wie bei der elastischen Energie S_3 , von (18) die bestimmenden Vielpole θ , $\frac{1}{3}$ der Verzerrung als axial angenommen werden

1) Z. B. für 4_a , 4_p mit der 26. Gruppe $A_2^2 A_2^2 E_2$. Zunächst ist für A_2^2 , A_2^2 , E_2 nach der Tabelle der Reihe nach:

$$\alpha v + \beta = 1, \quad s v, \quad -v; \quad \gamma v + \delta = -v, \quad \tilde{v}, \quad 1,$$

wo $s = e^{i\pi/3}$. Die Identität $\alpha^{(6)} \equiv \alpha^{(6)}$ gibt demnach für A_2^2 : $a_0 = a_0$, $a_2 = a_0$, $a_4 = -a_1$, $a_6 = -a_3$. Da aber („P.“ [23]): $a_{2\alpha-\sigma} = (-1)^\sigma \tilde{a}_\sigma$ folgt, wenn p, q, r, s, t reelle Zahlen sind:

$$\alpha^{(6)} \equiv p(v^3 + 1) + q(v^6 + v^2) + a_4 v^4 + r(v^7 - v) + s(v^5 - v^3).$$

Hier gibt A_2^2 angewendet, da $s\tilde{s} = 1$, $s^2 = \tilde{s}^2 = -1$:

$$\alpha^{(6)} \equiv p(s^2 v^3 + \tilde{s}^2) + q(s^4 v^3 + \tilde{s}^4) + a_4 v^4 + r(v^7 - v) + s(s^2 v^5 - \tilde{s}^2 v^3).$$

Die Identität $\alpha^{(6)} \equiv \alpha^{(6)}$ gibt jetzt $p = q = s = 0$, weshalb:

$$\alpha^{(6)} \equiv a_4 v^4 + s(v^5 - v^3).$$

Liegt 4_a bzw. 4_p vor, so ist, wegen der Inversion, die E_2 enthält: $\alpha^{(6)} \equiv \pm \alpha^{(6)}$. Daher wird durch E_2 das letzte $\alpha^{(6)}$ übergehen in:

$$\alpha^{(6)} \equiv \pm a_4 v^4 \mp r(v^7 - v).$$

Aus der Identität folgt dann $r = s = 0$ bzw. $a_4 = 0$, so daß $\alpha^{(6)} \equiv a(2iv)$ bzw. $\equiv b(2iv)(iv^3 - i)(isv^3 - i\tilde{s})(i\tilde{s}v^3 - is)$, woraus folgt, daß 4_a ein 4facher Pol auf der x -Achse ist und 4_p aus einem Pol der x -Achse und einem gleichseitigen Dreieck besteht, dessen eine Ecke auf der y -Achse liegt.

können, so sind ihre in die 5 Teile der Energie eingehenden Produkte $\theta^2, \xi \cdot \xi, \theta \xi, \xi \cdot \xi, \xi^2$ axial. Demnach sind die elastischen Materialvielpole $\alpha^{(0)}, \dots, \alpha^{(4)}$ auch axial. Oder, wenn für die piezoelektrische Energie S_{12} von (16) der Erreger ξ , d. i. die elektrische Feldstärke, polar ist, θ und ξ wie soeben axial, so sind die in die Energien eintretenden Produkte $\theta \xi, \xi \cdot \xi, \xi \cdot \xi, \xi \xi$ polar, wie überhaupt die Produkte ungleichartiger Vielpole; daher sind die piezoelektrischen Materialvielpole alle polar.¹⁾

Die *Materialvielpole*, die ein Glied der Energie bestimmen, das für die einzelnen Erreger der Erscheinung denselben Grad hat, sind demnach *alle polar oder alle axial*.

8. Die Materialvielpole eines Kristalls sind invariant oder kovariant bei Drehungen und Inversionsdrehungen. Wenn daher der Kristall für die betreffende Erscheinung eine Gruppe von kristallographischen Deckoperationen gestattet, so auch jeder dieser Vielpole. Um demnach z. B. die „elastischen“ Kristallgruppen zu finden, hat man die 5 elastischen Materialvielpole von Art. 3c) so zu bestimmen, daß jeder von ihnen diese Gruppe gestattet, was vermöge der Tafel gegeben ist.

Zu dieser Klassifizierung nach Kristallgruppen ist es daher z. B. nicht notwendig, jede der Energien für sich in ihrer Gänze zu untersuchen, wie dies bei W. Voigt geschieht, sondern es kann dies für die einzelnen die Energien bestimmenden Materialvielpole erfolgen, also nur *für Vielpole allein*. So z. B. bei Kristallelastizität und innerer Reibung für einen 4-Pol, der bei den entsprechenden beiden Energien als Materialvielpol auftritt.

Beispiele zu dieser Bestimmung der kristallsymmetrischen Energien:

a) Die 21-konstantige elastische Energie hat nach (9) oder (18) die bestimmenden Vielpole $0_a, 0_a', 2_a, 2_a', 4_a$, die sich nach der Tafel in der folgenden Weise nach der Gruppe anordnen und spezialisieren, wobei in der letzten Spalte die Gesamtkonstantenzahl der entsprechenden elastischen Energie eingesetzt ist.

1) Es mag darauf hingewiesen werden, daß nach obigem der polare 2-Pol $\mathfrak{B}^{(2)}$ oder 2_p ein Tensortripel bestimmt, das demnach als „polar“ bezeichnet werden müßte, daß aber bei W. Voigt dieses Tensortripel (vgl. S. 183 u. S. 825) „axial“ genannt wird.

	$0_a, 0_a'$	$2_a, 2_a'$	4_a	c
1. 2.	1.	1.	1.	21
3. 4. 5.	1.	3.	3.	13
6. 7. 8.	1.	6.	6.	9
9. 10. 11.	1.	9.	9.	6
12. 13.	1.	9.	12.	7
14. 15. 16. 19.	1.	9.	14.	6
17. 18. 20.	1.	9.	17.	7
21. bis 27.	1.	9.	21.	5
28. bis 32.	1.	—	28.	3
Isotropieachse	1.	9.	21.	5
Kompl. Isotropie	1.	—	—	2

Diese Anordnungen der Kristallgruppen und ihre Konstantenzahlen stimmen mit den Tafeln von W. Voigt, a. a. O. S. 585, 586 voll überein.

b) Für die piezoelektrische Energie ergeben sich vermöge S_{11} , (Art. 4 (16)) die folgenden Systeme von Vielpolen. (Vgl. W. Voigt, S. 829 bis 832.)

	$1_p, 1_p'$	2_p	3_p	c
2.	2.	2.	2.	18
4.	4.	4.	4.	10
5.	5.	5.	5.	8
7.	—	7.	7.	3
8.	5.	8.	8.	5
10.	—	10.	10.	2
11.	5.	—	11.	4
13.	5.	10.	13.	6
15. 22.	—	10.	—	1
16. 23.	5.	—	16.	3
18. 25.	5.	10.	16.	4
19.	—	19.	7.	2
20.	—	20.	20.	4
26.	—	—	10.	1
27.	—	—	27.	2
30. 32.	—	—	7.	1
Isotropieachse	5.	10.	16.	4

c) Die Tafel zeigt, daß für jede der Energien die symmetrischen Vielpole für A_z dieselben sind wie für die Isotropie- z -Achse.¹⁾

9. Die sämtlichen Kristallgruppen könnten gefunden werden als Gruppen von kristallographischen Deckoperationen, welche axiale und polare Vielpole bis vierter Ordnung gestatten.

1) Für die elastische Energie wurde dies gezeigt von H. Aron, „Herleitung d. Kristallsyst. aus d. Theor. d. Elastiz.“, Wied. Ann. 20. S. 272.

Nach der Tafel zeigt sich, daß die Symmetrien der axialen 3- und 4-Pole allein die 32 Gruppen und die komplette Isotropie liefern und separieren. *Welches ist die Mindestzahl von Vielpolen, durch welche dasselbe geleistet wird?*

Um diese Frage zu beantworten, soll zuerst gezeigt werden, daß drei nicht genügen. Denn die Vielpole der 14. und 21. Gruppe unterscheiden sich nach der Tafel nur in 4_a . Von den drei Vielpolen muß daher einer 4_a sein; bleiben also noch zwei zu wählende Vielpole. Nun unterscheiden sich 28. und 30. nur in 3_p ; der zweite Vielpol muß daher 3_p sein. Wegen 28., 31. ist ebenso der dritte 3_a . Die Vielpole müßten demnach: 4_a , 3_p , 3_a sein, was nach 21., 22. nicht zulässig ist.

Es genügen aber vier Vielpole. Denn nach dem soeben gesagten müßten drei davon: 4_a , 3_p , 3_a sein; als vierter Vielpol bliebe dann nach 21., 22. nur ein 0_p , 2_p , 4_p . Daher die Möglichkeiten: 1. 4_a , 3_p , 3_a , 0_p ; 2. 4_a , 3_p , 3_a , 2_p ; 3. 4_a , 3_p , 3_a , 4_p . Die 2. fällt aus wegen 28., 29.; bleiben also die beiden anderen und diese geben in der Tat alle Gruppen. Daher: Die 32 kristallographischen Gruppen und die komplette Isotropie ergeben sich durch Aufstellung der möglichen kristallographischen Symmetrien für vier Vielpole in zwei Weisen: Für I. 4_a , 3_p , 3_a , 0_p und II. 4_a , 3_p , 3_a , 4_p .

10. Man kann hier zu einer gewissen Umkehrung des F. Neumannschen kristallographischen Prinzips gelangen. Nach diesem Prinzip ist die geometrische Symmetrie eines Kristalls in jeder physikalischen Symmetrie enthalten. Umgekehrt läßt sich nun nach Art. 9 feststellen, welches Minimum von und welche physikalischen Symmetrien die 32 geometrischen Kristallsymmetrien und die komplette Isotropie bestimmen und separieren.

Dies ergibt sich bei vier Erscheinungen, deren Energien die entsprechenden Materialvielpole haben, und zwar etwa durch die elastischen, piezoelektrischen und piezomagnetischen Symmetrien, und noch für I. durch den polaren Materialskalar des Tensors zweiter Stufe bei Erscheinungen, die ungleichartige Vektoren einander zuordnen, oder¹⁾ die sich durch das Zusammenwirken ungleichartiger Vektoren ergeben, und

1) Vgl. W. Voigt, a. a. O. S. 315.

noch für II. durch die piezoelektrischen Symmetrien, wenn noch ein höheres Glied der Energie, welches durch einen polaren Material-4-Pol bestimmt ist, hinzugenommen wird.

Jedoch ist zu bemerken, daß es sich hier wohl meistens um sehr kleine, schwieriger zu beobachtende Wirkungen handeln wird, so daß diese Bestimmung der geometrischen durch die physikalischen Symmetrien nur theoretisch bleiben dürfte.

Ferner ist zu bemerken, daß, wenn höhere Glieder der Energie hinzugenommen würden, auch nur zwei Erscheinungen zu dem obigen Zwecke ausreichen würden, wenn sie nur verschiedenartige Materialvielpole haben. Z. B. die elastischen und piezoelektrischen Erscheinungen.

§ 4. Zur Grundlegung von Borns Kristalldynamik.

10. Es sei \mathbf{l}_k der Vektor, der von dem Eckpunkt O des Basis- oder 0-ten Spats des „Obergitters“ nach der k -ten Partikel \mathbf{l}_k des „ l -ten“ Spats desselben geht, d. i. des Spats, der aus dem Basispat durch Translation um ganzzahlige Vielfache l, m, n seiner Kanten entsteht.

Das Gitter wird einer *Verzerrung* \mathfrak{B} unterworfen, die nach (8) gegeben ist durch

$$(23) \quad \mathbf{u} \equiv \mathbf{u}_l^k \equiv \mathbf{a}_k + \mathbf{l}_k \theta + \mathbf{l}_k \mathbf{r} + \mathbf{l}_k \mathfrak{z},$$

wo \mathbf{u} der Verzerrungsvektor der Partikel \mathbf{l}_k ist, und \mathbf{a}_k der Vektor der Translation des k -ten einfachen Gitters, der 2-Pol \mathfrak{z} die Gestaltsveränderung, der 1-Pol \mathbf{r} die Rotation, und der 0-Pol θ die Dilatation des Volumelements bestimmt, s. Art. 3b).

Die potentielle Energie Φ der zwischen den Partikeln des Kristalls wirkenden Kräfte ist nach der Formel (8) Borns die Summe von Skalaren, die in dem Verzerrungsvektor \mathbf{u} und in dem Verzerrungsvektor $\mathbf{u}' \equiv \mathbf{u}_{l'-k'}^{k'}$ der Partikel $\mathbf{l}'_{k'}$ linear und symmetrisch sind. Es ist daher nach Art. 4:

$$(24) \quad -2 \Phi / \delta = \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}' \theta + \mathbf{u} \mathbf{u}' \cdot \mathfrak{z},$$

wobei die *Parameterielpole* des Kristalls: die 0-Pole θ und die 2-Pole \mathfrak{z} nämlich:

$$(24') \quad \theta \equiv \theta_{l'-k'}^{k'k} \equiv \theta_{l'-l}^{k'k}, \quad \mathfrak{z} \equiv \mathfrak{z}_{l'-k'}^{k'k} \equiv \mathfrak{z}_{l'-l}^{k'k}$$

der k -ten Partikel im l -ten und der k' -ten Partikel im l' -ten Spat zugewiesen sind und sich bei Vertauschung dieser Partikeln nicht ändern sollen.

Statt (24) läßt sich auch nach Einführung der Summe¹⁾:
 $\mathfrak{S} = \theta + \mathfrak{z}$ schreiben²⁾:

$$(25) \quad -2\Phi/\delta^2 \neq u \cdot (\theta + \mathfrak{z}) \cdot u' \neq u \cdot \mathfrak{S} \cdot u',$$

woraus, bei Einführung des gewöhnlichen skalaren Produktes folgt:

$$(26) \quad -\Phi/\delta^2 \neq u \cdot \mathfrak{S} \cdot u'.$$

Da demnach $\Phi \neq \delta u \cdot \mathfrak{S} \cdot (-\delta u')$, ergibt sich hieraus der Vektor \mathfrak{L}'_i der auf die Partikel i , wirkenden Kraft durch Anwendung des Prozesses $-\nabla$ bez. $\delta u'$ als

$$(27) \quad \mathfrak{L}'_i \neq u \cdot \mathfrak{S}.$$

11. Wenn dann eine Partikel bei der virtuellen Bewegung des Systems keine Kraft erfahren soll, so gilt dies für jede Translation $u = a$ und jede Rotation $u = l_k$; r , also für beliebige a , r .

1) In Art. 2a) wurden zwei Polsysteme gleicher Ordnung addiert. Es kann aber auch eine Summe zweier Polsysteme verschiedener Ordnung definiert werden, z. B. eines 0-Pols θ und eines 1-Pols r als $\theta + r$, welches Gebilde 4 Konstanten besitzt und eine Quaternion bestimmt. Die Summe $\theta + r + \mathfrak{z}$, wo \mathfrak{z} ein 2-Pol ist, hängt von 9 Konstanten ab und bestimmt die Affinität mit der Gleichung (7) oder einen Tensor 2. Stufe. Die Summe $\mathfrak{S} = \theta + \mathfrak{z}$ bestimmt einen in \mathfrak{x} , \mathfrak{y} symmetrischen Skalar (vgl. 10). Es soll gesetzt werden:

$$\mathfrak{x} \theta + \mathfrak{x} \cdot \mathfrak{z} = \mathfrak{x} \cdot \mathfrak{S} = \mathfrak{x} \cdot (\theta + \mathfrak{z})$$

und daher:

$$\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{y} \theta + (\mathfrak{x} \mathfrak{y}) \cdot \mathfrak{z} = (\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{S}) \cdot \mathfrak{y} = \mathfrak{x} \cdot \mathfrak{S} \cdot \mathfrak{y}.$$

Allgemeiner gibt das Produkt $\mathfrak{X} \cdot \mathfrak{A}$, wo \mathfrak{A} ein α -Pol, \mathfrak{X} ein ξ -Pol ist, einen $(\alpha + \xi - \pi)$ -Pol. Analog gibt die Summe

$$\mathfrak{X}_{\alpha_1} \mathfrak{A}_1 + \mathfrak{X}_{\alpha_2} \mathfrak{A}_2 + \dots + \mathfrak{X}_{\alpha_n} \mathfrak{A}_n = \mathfrak{Y}$$

eine Transformation von \mathfrak{X} in den η -Pol \mathfrak{Y} , wenn

$$\alpha_1 - \alpha_1 = \alpha_2 - \alpha_2 = \dots = \alpha_{\omega} - \alpha_{\omega} = \eta - \xi.$$

Es kann hier auch die Summe $\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2 + \dots + \mathfrak{A}_{\omega}$ eingeführt werden, welche diese Transformation bestimmt.

2) Es soll in der Folge für das mehrfaktorige Produkt

$$\dots(((\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B}) \cdot \mathfrak{C}) \cdot \mathfrak{D}) \cdot \mathfrak{E}) \dots,$$

dessen Faktoren hintereinander eintreten, mit Weglassung der Klammern $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{C} \cdot \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{E} \dots$ gesetzt werden. (Vgl. „P.“, Art. 3.)

a) Für die Translation $u = a$ ist daher zunächst nach (27): $0_V^{k'} \neq a \cdot \mathfrak{E}$ für alle a , so daß $0_V^{k'} \neq \mathfrak{E}$ oder 1):

$$(28) \quad 0_V^{k'} \neq \theta, \quad 0_V^{k'} \neq \beta.$$

Wird hier k mit k' und I mit I' vertauscht, so folgt nach (24):

$$(28') \quad 0_I^k \neq \theta, \quad 0_I^k \neq \beta.$$

b) Für die Rotation $u = I_k; r$ gilt nach (27): $0_V^{k'} \neq I_k; r \cdot \mathfrak{E}$ oder 2): $0_V^{k'} \neq -I_k; \beta \cdot r - I_k \cdot \mathfrak{E}; r$ für alle r , so daß 3):

$$(29) \quad 0_V^{k'} \neq I_k; \beta, \quad 0_V^{k'} \neq I_k \cdot (2\theta - \beta).$$

Wird hier wie oben kk' und II' vertauscht, subtrahiert und $I_k - I_{k'} = b$ gesetzt, so folgt:

$$(30) \quad 0 \neq b; \beta, \quad 0 \neq b \cdot (2\theta - \beta).$$

Durch diese Relationen, also durch die Forderung, daß jede Partikel bei virtueller Bewegung des Gesamtgitters kraftlos sei, werden die Parametervipole von den $b = I_k - I_{k'}$ und daher von der geometrischen Konfiguration der Partikel abhängig.

c) Ferner ist zu bemerken, daß in (23) $r = 0$ gesetzt werden kann, da bei Änderung der durch r gegebenen Rotation sich die Energie nicht ändern darf. Daher kann, $\theta + \beta = \mathfrak{D}$ gesetzt⁴⁾, für (23) geschrieben werden:

$$(31) \quad u \equiv a_k + I_k \theta + I_k \cdot \beta = a_k + I_k \cdot \mathfrak{D}.$$

9. Vermöge (28, 28') und (24) ist der Reihe nach:

$$0 \neq u \cdot u \theta + u^2 \cdot \beta, \quad 0 \neq u' \cdot u' \theta + u'^2 \cdot \beta, \\ 4\Phi/\delta^2 \neq -2u \cdot u' \theta - 2u u' \cdot \beta.$$

1) Hier soll entsprechend Fußnote 2, S. 14 das Zeichen $0_V^{k'}$ andeuten, daß rechts nicht über k' , I' summiert wird.

2) Es bestehen die Relationen:

$$a; \beta; a = \frac{1}{2} a \cdot a \beta - \frac{1}{2} a^2; \beta, \quad a; b \cdot \beta = -\frac{1}{2} a \cdot \beta; b - a; \beta \cdot b.$$

3) Die Gleichungen (28, 29) sind die Gleichungen (11, 12) Born's. In der Tat vertritt, da ein 2-Pol 5 Konstanten hat, die (28) sechs analytische Gleichungen, und die (29), da $I; \beta$ ein 2-Pol und $I_k \cdot \beta - 2I_k \theta$ ein Vektor ist, acht analytische Gleichungen. Nur treten hier letztere rein auf, während bei Born die 9 Gleichungen (12) vorliegen, zwischen welchen eine lineare Relation besteht.

4) Vgl. Fußnote 1, S. 553.

Durch Addition dieser Gleichungen folgt:

$$(32) \quad 4 \Phi / \delta^2 \neq (u - u') \cdot (u - u') \Theta + (u - u')^2 \cdot \mathfrak{Z} \neq (u - u') \cdot \mathfrak{S} \cdot (u - u')$$

der Gleichung (8'') Born's entsprechend.

Nun ist nach (31), $a_k - a_{k'} = t$ gesetzt:

$$(33) \quad u - u' = t + b \cdot \mathfrak{D},$$

so daß sich für die Energie Φ ergibt:

$$(34) \quad \begin{cases} 4 \Phi / \delta^2 \neq (t + b \cdot \mathfrak{D}) \cdot \mathfrak{S} \cdot (t + b \cdot \mathfrak{D}) \neq \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 \\ 4 \Phi_1 / \delta^2 \neq t \cdot \mathfrak{S} \cdot t, \quad 2 \Phi_2 / \delta^2 \neq t' \cdot \mathfrak{S} \cdot \mathfrak{D} \cdot b, \\ 4 \Phi_3 / \delta^2 \neq b \cdot \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{S} \cdot \mathfrak{D} \cdot b. \end{cases}$$

Hier sind die Φ_h genau die drei Bornschen Teile der Energie, die bzw. bestimmt sind: 1. durch die durch t gegebenen Translationen a_k der einfachen Punktgitter gegeneinander, 2. der durch diese Translationen und durch die durch \mathfrak{D} gegebene gleichzeitige Verzerrung, 3. durch diese Verzerrung allein.

12. Zum Zweck einer weiteren Zerlegung der Energie wird zunächst in den letzten Darstellungen der Energieteile Φ_h statt des Vektors $l_k - l_{k'}$ der ihm gleiche $(l - l')_k - 0_{k'}$ eingeführt, und dann nach l' summiert. Hierbei tritt der Vektor

$$(36) \quad p \equiv l_k - 0_{k'} \equiv p_i^{k'}$$

ein, der von der k' -ten Partikel des 0-ten Spats nach der k -ten Partikel des 1-ten Spats geht. An Stelle der Θ, \mathfrak{Z} treten die 0- bzw. 2-Pole:

$$(36) \quad \Theta \equiv \Theta_i^{k'} = \Theta_i^{k'}/\delta, \quad \mathfrak{Z} \equiv \mathfrak{Z}_i^{k'} = \mathfrak{Z}_i^{k'}/\delta.$$

Durch dieses Verfahren ergeben sich zunächst aus (28, 29), wenn N die Anzahl der Spate des Gitters ist, N -mal die folgenden Relationen:

$$(37) \quad 0^{k'} \neq \Theta, \quad 0^{k'} \neq \mathfrak{Z}$$

$$(38) \quad 0^{k'} \neq p_i \cdot \mathfrak{Z}, \quad 0^{k'} \neq p \cdot (\mathfrak{Z} - 2\Theta)^{.1}$$

13. Es ergibt sich statt der Energie Φ_h die Energiedichte $\varphi_h = \Phi_h / N \delta^3$ (s. Born, S. 26).

a) So folgt für $4 \Phi_1 / \delta^2 \neq t \cdot \mathfrak{S} \cdot t \neq$

$$a_k^2 \cdot \mathfrak{Z} + a_{k'}^2 \cdot [\mathfrak{Z} \equiv (24') \equiv] \mathfrak{Z}_{l'-l}^{k'} - 2 a_k a_{k'} \cdot \mathfrak{Z} + \dots,$$

woraus sich für die Energiedichte φ_1 nach (40) ergibt:

$$(A) \quad \varphi_1 \neq -\frac{1}{2} a_k a_{k'} \cdot II - \frac{1}{2} a_k \cdot a_{k'} \odot - \frac{1}{2} a_k \cdot (\odot + II) \cdot a_{k'}.$$

1) Dies sind die Gleichungen (12') Born's.

Hier sind die \odot , II die 0- bzw. 2-Pole:

$$(39) \quad \odot \equiv \odot^{kk'} \neq \Theta, \quad II \equiv II^{kk'} \neq \mathfrak{Z},$$

und es gilt nach (37):

$$(40) \quad 0^{kk'} \neq \odot, \quad 0^{kk'} \neq II.$$

Da nach (24) $\Theta_1^{kk'} \equiv \Theta_{-1}^{kk'}$, $\mathfrak{Z}_1^{kk'} \equiv \mathfrak{Z}_{-1}^{kk'}$ ist, haben diese \odot , II zunächst $6\frac{1}{2}s(s+1)$ Konstanten, die sich aber nach (40) auf $3s(s-1)$ reduzieren, d. i. somit auch die Konstantenzahl von φ_1 (s. Born, S. 27).

b) Es ist $2\Theta_2/\delta^2 \neq t \cdot \odot \cdot \mathfrak{D} \cdot \delta$ weiter gleich
 $\neq t \cdot (\Theta + \mathfrak{Z}) \cdot (\theta + \mathfrak{z}) \cdot \delta \neq \theta \theta t \cdot \delta + \theta t \cdot \mathfrak{z} \cdot \delta + \theta t \cdot \mathfrak{z} \cdot \delta + t \cdot \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} \cdot \delta$.
 Hier ist etwa das letzte Glied rechts

$$t \cdot \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} \cdot \delta \equiv a_k \cdot \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} \cdot (l_k - l_{k'}) + a_{k'} \cdot \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} \cdot (l_{k'} - l_k),$$

worin die beiden Summanden rechts auseinander durch Vertauschung von k, k' und l, l' hervorgehen, so daß folgt:

$$t \cdot \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} \cdot \delta = 2a_k \cdot \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z} \cdot (l_k - l_{k'}).$$

Werden die anderen drei Glieder analog behandelt und wird nach l' summiert, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varphi_2 &\neq a_k \cdot (\Theta + \mathfrak{Z}) \cdot (\theta + \mathfrak{z}) \cdot p \neq 1) \\ &\neq a_k \cdot \left(\frac{1}{10} \mathfrak{z} \cdot I' - \frac{2}{3} \mathfrak{z} \cdot II^0 + \mathfrak{z} \cdot I + \theta I + \theta I' + \mathfrak{z} \cdot III \right), \end{aligned}$$

worin die 1-, 2-, 3-Pole I, I', II^0, III sind:

$$\begin{aligned} I &\equiv I^k \neq p \Theta, \quad I' \equiv I'^k \neq p \mathfrak{Z}, \quad II^0 \equiv II^{0k} \neq p \mathfrak{z}, \\ III &\equiv III^k \neq p \mathfrak{Z}. \end{aligned}$$

Vermöge (38) ergeben sich aber N -mal die Relationen:

$$(41) \quad II^0 = 0, \quad I' = 2I.$$

Daher folgt für φ_2 schließlich:

$$(B) \quad \varphi_2 \neq a_k \cdot \left(\frac{2}{3} \mathfrak{z} \cdot I + 3\theta I + \mathfrak{z} \cdot III \right).$$

Die hier auftretenden Polsysteme I, III haben zusammen $10s$ Konstanten. Nach (28) ist aber: $0 \neq l_k \Theta$, und nach (24): $0 \neq l_{k'} \Theta$, also: $0 \neq \delta \Theta$, folglich, wenn p, Θ eingeführt werden: $0 \neq p \Theta$. Wird $0 \neq l_k \mathfrak{Z}$ analog behandelt, folgt $0 \neq p \mathfrak{Z}$. Daher ergeben sich die beiden Relationen:

$$(42) \quad 0 \neq I^k, \quad 0 \neq III^k,$$

das sind 10 Relationen für die I, III ; die obigen $10s$ Konstanten verringern sich demnach auf höchstens $10(s-1)$, das ist die Konstantenzahl von φ_2 (vgl. Born, S. 28).

$$1) a \cdot \mathfrak{z} \cdot \mathfrak{z}' = \frac{1}{10} (a \cdot \mathfrak{z}') \cdot \mathfrak{z} + \frac{2}{3} a \cdot \mathfrak{z}' \cdot \mathfrak{z} + a \cdot \mathfrak{z}' \cdot \mathfrak{z}.$$

c) Nach (34) hat

$$4 \Phi_3 / \delta^2 = b \cdot (\theta + \delta) \cdot (\theta + \delta) \cdot (\theta + \delta) \cdot b$$

die Glieder

$$(b \cdot \delta)^2 \cdot \delta, \quad 2 \theta b \cdot \delta \cdot \delta \cdot b, \quad \theta^2 b^2 \cdot \delta, \quad b \cdot \delta \cdot \delta \cdot b \theta, \\ 2 \theta b^2 \cdot \delta \theta, \quad \theta^2 b \cdot b \theta,$$

so daß, wenn wie oben nach Γ summiert wird, und die 0-, 2. und 4-Pole

$$(43) \left\{ \begin{array}{l} \odot' \neq p \cdot p \theta, \quad \odot'' \neq p^2 \cdot \delta, \quad II' \neq p \cdot p \delta, \quad II'' \neq p^2 \cdot \delta, \\ II''' \neq p^2 \theta, \quad III \neq p^2 \delta \end{array} \right.$$

eingeführt werden, ferner (wie oben)

$$\delta \cdot \delta = 2\eta, \quad \delta \cdot \delta = 2g_2$$

gesetzt wird, sich für diese Glieder bzw. ergibt¹⁾:

$$\frac{1}{15} g_2 \odot' + \frac{2}{3} \eta \cdot II' - \frac{1}{2} \eta \cdot II'' + \delta^2 \cdot III, \quad 2 \theta \delta \cdot (\frac{1}{3} II' + II''), \\ \theta^2 \odot'', \quad \frac{2}{3} g_2 \odot' + 2 \eta \cdot II''', \quad 2 \theta \delta \cdot II''', \quad \theta^2 \odot'.$$

Demnach folgt durch Addition

$$g_2 = \theta^2 (\odot' + \odot'') + g_2 (\frac{2}{3} \odot' + \frac{1}{15} \odot'') + 2 \theta \delta \cdot (\frac{1}{3} II' + II'' + II''') \\ + \eta \cdot (\frac{2}{3} II' - \frac{1}{2} II'' + 2 II''') + \delta^2 \cdot III.$$

Nun bestehen zwischen den \odot' , \odot'' , II' , II'' , II''' Relationen, die sich wie folgt ergeben. Wird das 0., 1., 2. Produkt von I_k mit den Gleichungen (30) gebildet, hierauf summiert und dann die entsprechenden, durch Vertauschung von k, k' l, l' entstehenden Gleichungen summiert und wie oben p, δ, θ eingeführt, so folgt zunächst aus dem 2. Produkt von I_k mit der zweiten Gleichung (30):

$$0 \neq I_k \cdot (b \cdot \delta - 2 b \theta) \neq - I_{k'} \cdot (b \cdot \delta - 2 b \theta), \quad 0 \neq b^2 \cdot \delta - 2 b \cdot b \theta, \\ (44) \quad \odot'' = 2 \odot'.$$

Weiter ist

$$0 \neq [b \cdot \delta b = b^2 \cdot \delta + \frac{1}{3} b \cdot b \delta] - 2 b^2 \theta: \\ (45) \quad \frac{1}{3} II' + II'' = 2 II''.$$

$$1) (a \cdot \delta)^2 = a^2 \cdot \delta^2 - \frac{1}{2} a^2 \cdot \delta + \frac{1}{15} a^2 g_2 + \frac{1}{2} a \cdot a \eta, \quad \delta' \cdot (a^2 \cdot \delta) = (\delta' \cdot a^2) \cdot \delta, \\ \text{daher}$$

$$(a \cdot \delta)^2 \cdot \delta' = \delta' a^2 \cdot \delta^2 - \frac{1}{2} \delta' a^2 \cdot \delta + \frac{1}{15} \delta' a^2 g_2 + \frac{1}{2} a \cdot a \delta' \cdot \delta;$$

ferner:

$$a \cdot \delta a = a^2 \cdot \delta + \frac{1}{2} a \cdot a \delta,$$

daher:

$$(a \cdot \delta) \cdot (a \cdot \delta') = [a^2 \cdot \delta \cdot \delta' = \delta' a^2 \cdot \delta] + \frac{1}{2} a \cdot a \delta \cdot \delta'$$

und

$$(a \cdot \delta) \cdot (a \cdot \delta) = 2 \eta \cdot a^2 + \frac{1}{2} g_2 a \cdot a$$

Schließlich ist

$$(46) \quad 0 \neq b; (b; \beta) = 1) \neq \frac{1}{2} b^2; \beta - \frac{1}{4} b \cdot b \beta: \\ II'' = \frac{1}{2} II'$$

Aus (45, 46) folgt die Relation:

$$(47) \quad \frac{1}{2} II' = II'' = II'''.$$

Vermöge (34, 37) folgt demnach:

$$(C) \quad \varphi_3 = (\frac{1}{2} g_2 + 3 \theta^2) \odot' + (\frac{3}{2} \beta + 2 \theta \beta) \cdot II' + \beta^2 \cdot III.$$

Hier haben die \odot' , II' , III zusammen die 15 Konstanten von φ_3 (vgl. Born, S. 29).

14. Aus (A, B, C) ist ersichtlich, wie sich die *Energiedichten* φ_k weiter aus 10 *strukturell verschiedenen Teilen* zusammensetzen, welche aus den sieben, die *Energie bestimmenden Polsystemen*, und zwar für

$$\begin{aligned} \varphi_1: \quad \odot &\equiv \odot^{k'} \neq \Theta, \quad II \equiv II^{k'} \neq \beta; \\ \varphi_2: \quad I &\equiv I^k \neq p \Theta, \quad III \equiv III^{k'} \neq p \beta; \\ \varphi_3: \quad \odot' &\neq p \cdot p \Theta, \quad II' \neq p \cdot p \beta \neq 3 p^2 \Theta, \quad III \neq p^2 \beta \end{aligned}$$

gebildet sind. In den hier auftretenden Produkten hängt somit der eine Faktor vermöge p von der geometrischen Konfiguration der Partikel des Gitters ab, während der andere Faktor Θ oder β durch die Parameter des Gitters bestimmt erscheint. Sie sind die möglichen Produkte von Θ , β mit den möglichen Invarianten und Kovarianten bis zum zweiten Grade von p , nämlich mit: 1, p , p^2 , $p \cdot p$. Weiter sind die 10 Glieder dadurch voneinander verschieden, daß sie entweder nur von den gegenseitigen Translationen der einfachen Teilgitter abhängen, das sind die mit \odot , II , oder bestimmt sind durch diese Translationen und die anschaulich verschiedenen Teile der Verzerrung des Gesamtgitters oder durch letztere allein: 1. durch die Gestaltsveränderung, das sind die mit β , β^2 , β , g_2 , oder 2. durch die Gestaltsveränderung und gleichzeitig durch die Dilatation, das ist das Glied mit $\theta \beta$ oder 3. durch die Dilatation allein, das sind die mit θ , θ^2 .

Aus dem vermöge (A, B, C) sich ergebenden Ausdruck für die Energiedichte $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3$ des ganzen Gitters ist ferner ersichtlich, daß nur die bestimmenden Polsysteme \odot , I , II , III den Translationen α_k der einfachen Gitter ent-

1) Vgl. Fußnote 2, S. 554.

sprechen, die bestimmenden Polsysteme \odot' , I, II', III, IIII der Gestaltsveränderung des Gitters, die \odot' , I der Volumdilatation, und II' der Gestaltsveränderung und Dilatation.

15. Es treten hier demnach als bestimmende Vielpole der Energie Φ nur axiale 0-, 2- und 4-Pole und polare 1- und 3-Pole auf. Die Gruppen dieser Vielpole reichen nun vernüßge Art. 9 nicht zur Bestimmung der 32 Kristallgruppen aus. Es müßte ein anderer Weg eingeschlagen werden, um diese aus der Energie allein zu bestimmen. Es dürfte, um zu erreichen, daß die Energie Φ und jeder Teil Φ_k bei den kristallographischen Gruppen in sich übergeht, jeder der bestimmenden Vielpole durch die Deckoperationen nicht für sich und in sich transformiert werden, sondern es könnten etwa die s Partikeln des Basisraums des Gitters durch die Deckoperationen in sich zur Deckung gebracht werden und mit ihnen die ihnen anhaftenden bestimmenden Vielpole der Energie.

16. Besondere Fälle. a) Ist die Verzerrung insbesondere eine Dehnung, so ist (Art. 3b)):

$$\delta = \frac{1}{2} \tau e^2, \quad \theta = \frac{1}{2} \tau, \quad \eta = \frac{1}{2} \tau^2 e^2, \quad g_2 = \frac{1}{2} \tau^2.$$

Dann ist aber nach (B, C):

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} \tau a_1 \cdot (\frac{1}{2} e \cdot I + 2I + e^2 \cdot III), \quad \varphi_2 = \tau^2 (\frac{1}{2} \odot' + \frac{1}{2} e^2 \cdot II' + \frac{1}{2} e^4 \cdot IIII).$$

Hier sind $e^2 \cdot II'$, $e^4 \cdot IIII$ Kugelflächenfunktionen 2. bzw. 4. Ordnung.

b) Ist die Verzerrung eine Doppelscherung, so ist (Art. 3b)):

$$\delta = e i j, \quad \theta = 0,$$

$$\eta = \frac{1}{2} e^2 (i^2 + j^2) = („P.“ (25)) = -\frac{1}{2} e^2 I^2, \quad g_2 = e^2:$$

$$\varphi_1 = e i j \cdot (\frac{1}{2} I + III) \cdot a_1, \quad \varphi_2 = e^2 (i^2 j^2 \cdot IIII - \frac{1}{2} I^2 \cdot II' + \frac{1}{2} \odot').$$

17. Im speziellen Falle der Zentralkräfte ergibt sich, wenn die Born'sche Ableitung in § 3 a. a. O. vektorisch geführt wird, für den quadratischen Teil der Energie,

$$u - u' \equiv v, \quad P_{i-i'}^{k-k'} \equiv P, \quad Q_{i-i'}^{k-k'} \equiv Q$$

gesetzt, da („P.“ (14)): $(b \cdot v)^2 = b^2 \cdot v^2 + \frac{1}{3} b \cdot b \cdot v \cdot v$:

$$8 \Phi / \delta^2 = \frac{1}{2} \delta^2 Q (b \cdot v)^2 + P v \cdot v = \frac{1}{2} \delta^2 Q b^2 \cdot v^2 + (P + \frac{1}{6} \delta^2 Q b \cdot b) v \cdot v.$$

Durch Vergleich mit (32) folgt, wenn noch

$$\frac{1}{2} P / \delta = p, \quad \frac{1}{4} \delta Q = q$$

gesetzt, und p mit $p \cdot p = 2r^2$ eingeführt wird,

$$\Theta = p + \frac{1}{2} q r^2, \quad \mathfrak{B} = q p^2.$$

Die zweite Gleichung (38) gibt daher

$$0' = p \cdot (q p^2 - 2p - \frac{1}{2} q r^2) = q p \cdot p^2 - (2p + \frac{1}{2} q r^2) p$$

oder, da $p \cdot p^2 = \frac{2}{3} p \cdot p p = \frac{1}{3} r^2 p$:

$$(48) \quad 0' \neq p p,$$

das ist die Formel (17) Borns.

Die bestimmenden Polsysteme der Energie werden hier zu

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} \odot \equiv \odot^{k'} \neq p + \frac{2}{3} q r^2, \quad I \equiv I' \neq (48) \neq \frac{2}{3} q r^2 p, \\ \odot' \equiv 2(p + \frac{2}{3} q r^2) r^2, \quad II' \neq 2 q r^2 p^2. \end{array} \right.$$

und insbesondere wird

$$(49') \quad II \equiv II^{k'} \neq q p^2, \quad III \equiv III' \neq q p^2, \quad IIII \neq q p^4.$$

Während im allgemeinen Fall in (24) die 0- und 2-Pole \odot und \mathfrak{z} unabhängig sind von der durch die Vektoren p bestimmten Konfiguration der Partikel, werden sie (vgl. Art. 11 b)) durch die Forderung, daß bei einer virtuellen Bewegung des Gitters jede Partikel kraftlos sei, durch die Gleichungen (38) von dieser Konfiguration abhängig. Im vorliegenden Fall der Zentralkräfte können die 0- und 2-Pole \odot und \mathfrak{z} vermöge (48) in einfachster Weise durch die Vektoren p und die Materialkonstanten p, q ausgedrückt werden, ebenso vermöge (49), (49') die bestimmenden Polsysteme, insbesondere aber die dominierenden II, III, IIII bzw. als Summen der $q p^2, q p^2, q p^4$.

Für φ_h ergibt sich hier nach (A, B, C) Art. 10:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\neq -q \left(\frac{1}{3} a_k a_{k'} \cdot p^2 + \frac{1}{3} a_k \cdot a_{k'} r^2 \right) - \frac{1}{3} p a_k \cdot a_{k'}, \\ \varphi_2 &\neq q \left\{ \frac{1}{3} a_k \cdot p^2 + 2(\theta a_k + \frac{2}{3} \mathfrak{z} \cdot a_k) \cdot p r^2 \right\}, \\ \varphi_3 &\neq q \left\{ \frac{1}{3} \cdot p^4 + \frac{1}{3} \theta \cdot p^2 + 4 \theta \mathfrak{z} \cdot p^2 r^2 + \frac{4}{3} (\frac{1}{3} g_2 + 3 \theta^2) r^4 \right. \\ &\quad \left. + 2 p (\frac{1}{3} g_2 + 3 \theta^2) \right\}, \end{aligned}$$

womit auch φ_h nach Kugelfunktionen von p entwickelt ist.

Für φ_1 läßt sich noch, da (vgl. „P.“ (15)):

$$a_k a_{k'} \cdot p^2 = a_k \cdot p a_{k'} \cdot p - \frac{1}{3} a_k \cdot a_{k'} p \cdot p,$$

setzen:

$$\varphi_1 \neq -\frac{1}{3} q a_k \cdot p a_{k'} \cdot p - \frac{1}{3} p a_k \cdot a_{k'}.$$

(Eingegangen 17. November 1924.)

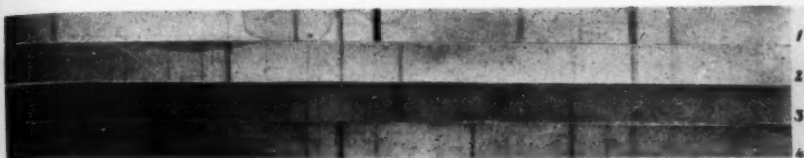


Fig. 1—4.

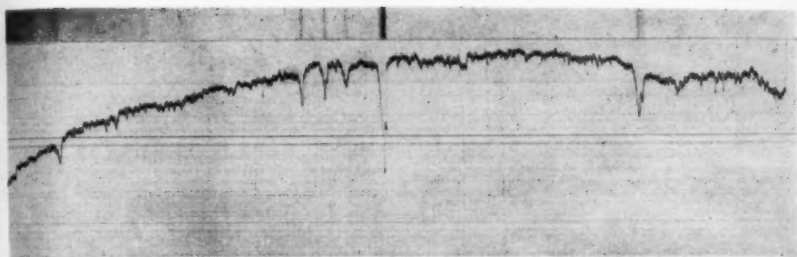


Fig. 5.

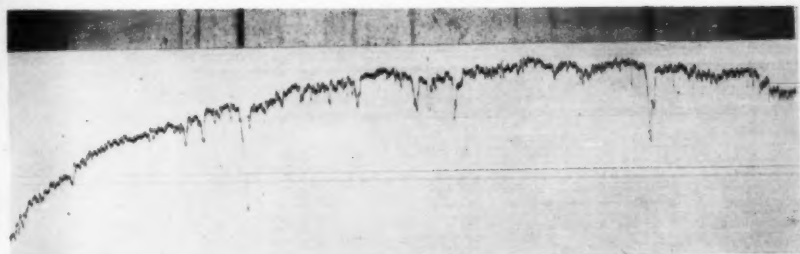


Fig. 6.

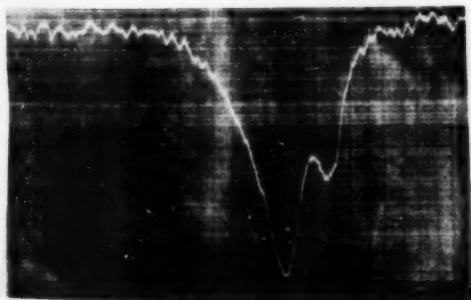


Fig. 7.

H. Lange.

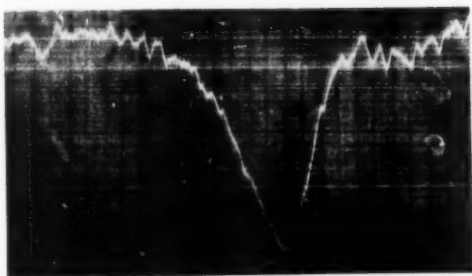


Fig. 1.

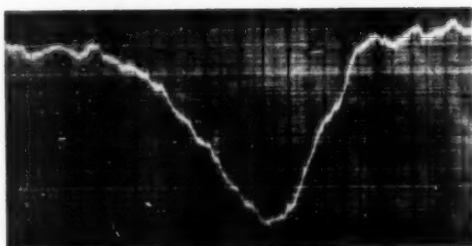


Fig. 2.



Fig. 3.

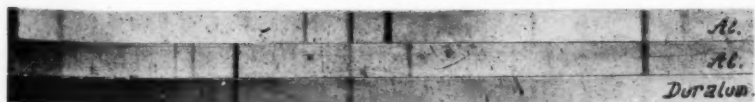
















Fig. 4.

		0_a	0_p	1_a	1_p	2_a	2_p	3_a	3_p	4_a	4_p
1.	C	1. bel.	1. bel.	3		1. beliebig		1. bel.	7	1. bel.	9
2.	0	1.	2. bel.	1.	2. bel.	1.	2. bel.	5	2. bel.	7	2. bel.
3.	C, A_z^2, C, E_z	1.	1.	3. 1		3. 3		3. 1. 3		3.	5
4.	E_z	1.		3.	4. 2	3.	4. 1	2 3.	4. 3	4. 1. 4	4
5.	A_z^2	1.	2.	3.	5.	3.	5.	3.	5.	5.	5.
6.	$C, A_z^2, A_x^2, C, A_z^3 E_x$	1.				6. 1. 2		6. 1. 1		6. 1. 3	
7.	A_z^2, A_x^2	1.	2.			6.	7.	6.	7.		
8.	A_z^2, E_x	1.			5.	6.	8. 1	6.	8. 1. 2		2
9.	$C, A_z^3, A_x^2, C, A_z^3 E_x$	1.				9. 2 1		9. 1		9. 1	2
10.	A_z^3, A_x^2	1.	2.			9.	10.	9.	10.		10.
11.	A_z^3, E_x	1.			5.	9.		9.	11. 2	11. 1	1
12.	C, A_z^3	1.		3.		9.		12. 3		12. 3	
13.	A_z^3	1.	2.	3.	5.	9.	10.	12.	13.	12.	13.
14.	$C, A_z^4, A_x^2, C, A_z^4 E_x$	1.				9.				14. 3	
15.	A_z^4, A_x^2	1.	2.			9.	10.			14.	15.
16.	A_z^4, E_x	1.			5.	9.			16.	14.	1
17.	C, A_z^4	1.		3.		9.		17. 3 1		17. 3	
18.	A_z^4	1.	2.	3.	5.	9.	10.	17.	16.	17.	18.

12.	C, A_z^3	1		3.		9.			12.		3		12.		3		
13.	A_z^3	1.	2.	3.	5.	9.	10.		12.			13.	12.		13.		
14.	$C, A_z^4, A_x^2, C, A_z^4, E_x$	1.				9.			14.				14.				
15.	A_z^4, A_x^2	1.	2.			9.	10.		14.			15.	14.		15.		
16.	A_z^4, E_x	1.			5.	9.			14.			16.	14.		1		
17.	C, A_z^4	1.		3.		9.			17.		3		17.		3		
18.	A_z^4	1.	2.	3.	5.	9.	10.		17.			18.	17.		18.		
19.	S_z, A_x^2	1.				9.	19.		1			7.	14.		19.		1
20.	S_z	1.		3.		9.	20.		2			20.		17.	20.		2
21.	$C, A_z^6, A_x^2, C, A_z^6, E_x$	1.				9.			21.		1		21.		1		
22.	A_z^6, A_x^2	1.	2.			9.	10.		21.			22.	21.		22.		
23.	A_z^6, E_x	1.			5.	9.			21.			16.	21.				
24.	C, A_z^6	1.		3.		9.			17.				21.				
25.	A_z^6	1.				9.			17.				21.				

